

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی مکانیک
گروه طراحی کاربردی

پایان نامه کارشناسی ارشد
گرایش ساخت و تولید

تهیه الکترولیت لوله شکل پایه زیرکونیا به روش لایه نشانی الکتروفورتیک

نگارش
سوده دودانگه‌ای

اساتید راهنما
دکتر مجتبی قطعی
دکتر سید هادی قادری

بهمن ۱۳۹۲

تقدیم بہ

پدرم، روشنیِ زندگیم؛

مادرم، گرمیِ وجودم؛

و برادرم، امیدِ بودنم؛

بہ پاسِ محبتِ های بی‌دیشان کہ ہرگز فروکش نمی‌کند.

باسپاس فراوان از لطف خدای مهربان؛

لازم می‌دانم از دو استاد بزرگوارم، آقایان دکتر مجتبی قلعی و دکتر سید مهدی قادری که با اراده‌ی رهنمودها و پیشنهادهایشان، در تمامی مراحل اجرای پایان‌نامه مرا حمایت و تشویق نمودند و با نظرهای اصلاحی ارزنده‌ی خود، ضمن دلگرمی بنده موجب تکمیل این اثر شدند، صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم. همچنین از آقایان مهندس حسن صالحی و مهندس محسن قربان که همکاری لازم در جهت انجام تعدادی از آزمون‌ها را انجام دادند کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب سوده دودانگه‌ای دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک-ساخت و تولید دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه تهیه الکترولیت لوله شکل پایه زیرکونیا به روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک تحت راهنمایی دکتر مجتبی قطعی و دکتر سید هادی قادری متعهد می‌شوم

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

یک پیل سوختی سیستمی است که انرژی شیمیایی سوخت را مستقیماً به الکتریسیته تبدیل می‌کند. در میان انواع پیل‌های سوختی، این پیل سوختی اکسید جامدی (SOFC) است که تمامی اجزای آن کاملاً در حالت جامدند و بر پایه‌ی الکترولیتی اکسید جامدی می‌باشد که به صورت بالقوه دارای بیشترین بازده انرژی با کمترین میزان اتلاف است و گستره‌ی بزرگی از سوخت‌ها از هیدروژن تا گازهای طبیعی، گاز زغال سنگ و بنزین قابلیت تبدیل به الکتریسیته را دارند. عملکرد و دوام پیل‌های سوختی اکسید جامدی به شدت به ریزساختار و شکل اجزای پیل بستگی دارد. یک تک سل (سلول) اکسید جامدی از یک آند و یک کاتد که توسط یک الکترولیت اکسید جامدی (یک رسانای یونی) جدا شده‌اند، تشکیل می‌شود. الکترولیت جامد باید عایق الکترونیکی (مانع تماس الکترون‌ها و حفره‌های الکترون) و غیر قابل نفوذ گاز (به شکل یک غشای چگال) باشد.

بیشترین الکترولیت مورد تحقیق، بر پایه‌ی رساناهای یونی اکسیژن نظیر زیرکونیای پایدار توسط ایتریا (YSZ)، با ترکیب ۸٪ مول ایتریا، ۹۲٪ مول زیرکونیا، با نام 8YSZ) می‌باشد. پیل‌های سوختی اکسید جامدی بر پایه‌ی YSZ، برای بازدهی بهتر معمولاً در دماهای بالا (۷۵۰-۱۰۰۰°C) کار می‌کنند. ولی برای کاهش هزینه‌ی مواد و افزایش دوام اجزای سیستم، مطلوب است تا دمای کارکرد را کاهش داد، بنابراین الکترولیت باید تا حد ممکن نازک باشد. برای ساخت الکترولیت نازک YSZ روش‌های بسیاری نظیر ریخته‌گری نواری، لایه‌نشانی بخار الکتروشیمیایی (EVD)، لایه‌نشانی بخار فیزیکی (PVD)، و به تازگی روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک (EPD) به کار رفته است. به دلیل اینکه روش‌های EVD و PVD گران تمام می‌شوند، همچنین در روش‌های ارزانتر برای دستیابی به دقت قابل کنترل و کیفیت تکرارشدنی دشواری‌هایی وجود دارد، روش الکتروفوریتیک به عنوان کاندیدای برجسته با قابلیت عملی بالا تبدیل شده است. علاوه بر کاربردهای متداول این روش نظیر ایجاد پوشش‌های سرامیکی مقاوم به خوردگی و ضد اکسایش، تمایل بسیاری برای استفاده از روش الکتروفوریتیک در وسایل ریزالکترونیکی پیشرفته و پیل‌های سوختی اکسید جامدی بوجود آمده است. بنابراین روش الکتروفوریتیک برای ساخت الکترولیت لوله‌ای در پیل سوختی اکسید جامدی در پروژه‌ی حاضر انتخاب شد.

در طی فرآیند الکتروفورتیک، ذرات باردار در دوغاب تحت یک میدان الکتریکی به سمت الکتروود با بار مخالف حرکت می‌کنند. سپس، این ذرات روی الکتروود لخته شده و یک لایه‌ی چگال تشکیل می‌دهند. لازمه‌ی اساسی کاربرد یک الکتروفورتیک موفق، تهیه‌ی یک دوغاب پایدار در یک حلال مناسب با پتانسیل زتای بالا می‌باشد. در این پروژه، از روش الکتروفورتیک برای ساخت لایه‌ی نازک YSZ روی زیرلایه‌ی میله‌ای از جنس گرافیت استفاده شده است. در این فرآیند، ایزوپروپانول به عنوان حلال، ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید به عنوان پراکنده‌ساز و پلی وینیل بوتیرال به عنوان چسب در دوغابی از پودر YSZ به کار رفته است. هدف اصلی پروژه احراز شرایط مناسب برای تهیه‌ی دوغاب پایدار، به منظور دستیابی به لوله‌های ته بسته‌ی متعدد بدون ترک، پس از سوزاندن زیرلایه‌ی گرافیتی، خشک کردن لوله‌های سرامیکی خام و تفجوشی آنها تا استحکام بالا می‌باشد. با توجه به آزمایش‌های صورت گرفته می‌توان نتیجه گرفت که در حالت کلی بهترین نمونه‌ی قابل ساخت که دارای بالاترین ویژگی‌های ساختاری و شرایط ساخت باشد، نمونه‌ای است که با دوغابی حاوی چسب و به صورت کامپوزیتی از پودرهای 3YSZ و 8YSZ ساخته شود.

کلمات کلیدی: لایه‌نشانی الکتروفورتیک، پیل سوختی، الکتروولیت، پودر زیرکونیا

مقالات مستخرج از پایان نامه

- S.Dodangei, M.Ghatee, S.H. Ghaderi, **“Evaluation of Mechanical Properties of Yttria Stabilized Zirconia Tubular Thin Films Prepared By Electrophoretic Deposition”** UFGNSM 2013, Tehran, Iran.

فهرست عنوان‌ها

فصل ۱ مقدمه.....	۱
۱-۱ معرفی پیل سوختی.....	۲
۱-۱-۱ نیاز به پیل سوختی.....	۲
۲-۱-۱ پیشینه تاریخی.....	۲
۳-۱-۱ تئوری عملکرد پیل سوختی.....	۳
۴-۱-۱ انواع پیل‌های سوختی.....	۴
۵-۱-۱ مواد مورد نیاز در ساخت اجزای پیل سوختی.....	۶
۶-۱-۱ ساختمان پیل سوختی.....	۷
۷-۱-۱ روش‌های ساخت لایه نازک.....	۸
۲-۱ مروری بر مطالعات گذشته.....	۹
۱-۲-۱ معرفی تحقیقات مشابه.....	۱۰
۲-۲-۱ معرفی تحقیق حاضر.....	۱۶
فصل ۲ تئوری فرآیند.....	۱۹
۱-۲ مکانیزم فرآیند الکتروفوریتیک.....	۲۰
۱-۱-۲ مکانیزم لخته شدن در اثر انباشتگی ذره.....	۲۱
۲-۱-۲ مکانیزم خنثی سازی بار ذره.....	۲۱
۳-۱-۲ مکانیزم انعقاد الکتروشیمیایی ذرات.....	۲۱
۴-۱-۲ مکانیزم نازک شدن و انحراف لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی.....	۲۱
۲-۲ پارامترهای مؤثر در الکتروفوریتیک.....	۲۲
۱-۲-۲ پارامترهای مربوط به دوغاب.....	۲۳
۱-۱-۲-۲ اندازه ذره.....	۲۳
۲-۱-۲-۲ ثابت دی‌الکتریک حلال.....	۲۳
۳-۱-۲-۲ رسانایی دوغاب.....	۲۴
۴-۱-۲-۲ ویسکوزیته‌ی دوغاب.....	۲۵
۵-۱-۲-۲ پتانسیل زتلا.....	۲۵
۶-۱-۲-۲ پایداری دوغاب.....	۲۶
۲-۲-۲ پارامترهای مربوط به فرآیند.....	۲۷

۲۷ تأثیر زمان لایه‌نشانی	۱-۲-۲-۲
۲۷ ولتاژ اعمالی	۲-۲-۲-۲
۲۷ غلظت جسم جامد در دوغاب	۳-۲-۲-۲
۲۸ رسانایی الکتروود زیر لایه	۴-۲-۲-۲
۲۸ خصوصیات دوغاب الکتروفوریتیک	۳-۲
۲۸ نقش چسب‌های پلیمری در الکتروفوریتیک	۴-۲
۲۹ خشک کردن لایه‌ی راسب شده	۵-۲

فصل ۳ روش آزمایشگاهی ۳۱

۳۲ مواد اولیه، ساخت دوغاب و شیوه‌ی انجام آزمایش	۱-۳
۳۶ خشک کردن	۲-۳
۳۸ پخت و تف‌جوشی	۳-۳
۳۹ آماده‌سازی نمونه برای انجام آزمون‌ها	۴-۳
۴۰ روش انجام آزمون پتانسیل زتا	۵-۳
۴۱ اندازه‌گیری وزن لایه‌نشانی	۶-۳
۴۱ آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)	۷-۳
۴۱ اندازه‌گیری میکروسختی	۸-۳
۴۲ آزمون نانوفورفتگی	۹-۳

فصل ۴ نتایج و بحث ۴۷

۴۸ شرایط گرافیت‌های مختلف پس از سوختن در کوره	۱-۴
۴۹ شرایط ایده‌آل زمان و ولتاژ	۲-۴
۵۱ شرایط تف‌جوشی	۳-۴
۵۳ نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا	۴-۴
۵۳ نتایج اندازه‌گیری وزن لایه‌نشانی	۵-۴
۵۵ نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی (SEM)	۶-۴
۵۷ نتایج آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)	۷-۴
۵۸ نتایج اندازه‌گیری میکروسختی	۸-۴
۶۰ نتایج بررسی نانوفورفتگی	۹-۴

فصل ۵ نتیجه‌گیری ۶۹

۷۰ نتیجه‌گیری	۱-۵
۷۲ پیشنهاد ادامه کار	۲-۵

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ شماتیک پیل سوختی (intechopen.com)..... ۳
- شکل ۲-۱ دماها و عملکردهای متفاوت انواع پیل‌های سوختی (fuelcells.org)..... ۵
- شکل ۳-۱ طراحی لوله‌ای پیل سوختی (netl.doe.gov)..... ۷
- شکل ۴-۱ طراحی صفحه‌ای پیل سوختی (aki.che.tohoku.ac.jp)..... ۷
- شکل ۵-۱ شماتیک سلول الکتروفوریک مورد استفاده در آزمایش..... ۱۲
- شکل ۶-۱ شماتیک توده پیل سوختی اکسید جامدی لوله‌ای..... ۱۶
- شکل ۱-۲ شماتیک فرآیند الکتروفوریک..... ۲۰
- شکل ۲-۲ شماتیک مکانیزم لایه‌نشانی ناشی از نازک شدن و انحراف..... ۲۲
- شکل ۳-۲ شماتیک مفهوم پتانسیل زتا [۲۹]..... ۲۶
- شکل ۴-۲ شماتیک حالت‌های احتمالی مختلف پوشش..... ۲۹
- شکل ۱-۳ تعدادی از تجهیزات مورد استفاده؛ الف: همزن مغناطیسی..... ۳۵
- شکل ۲-۳ شماتیک سلول الکتروفوریک..... ۳۶
- شکل ۳-۳ نمونه‌های ترک خورده حین خشک شدن..... ۳۷
- شکل ۴-۳ نحوه‌ی خشک کردن نمونه‌ها در محیط ایزوپروپانول..... ۳۷
- شکل ۵-۳ کوره (paragon industries, L.P.)..... ۳۸
- شکل ۶-۳ کوره (Azar Furnaces, Molybdenum Disilicide)..... ۳۹
- شکل ۷-۳ دستگاه پولیش (METCO)..... ۴۰
- شکل ۸-۳ دستگاه سختی‌سنج و بکرز..... ۴۲
- شکل ۹-۳ طرح شماتیک از، الف: یک نمونه منحنی نیرو-جابجایی..... ۴۳
- شکل ۱۰-۳ سیستم TriboScope (Hysitron Inc. USA)..... ۴۴

- شکل ۳-۱۱ شماتیک مفهوم زبری سطح R_a ، R_{max} ، RMS ۴۴
- شکل ۳-۱۲ نمودار تابع بارگذاری-باربرداری تست Nanoindentation ۴۵
- شکل ۴-۱-۴ گرافیت‌های اولیه مورد استفاده به عنوان کاتد... ۴۸
- شکل ۴-۲ نمونه‌ی گرافیت خالص؛ الف: پس از لایه‌نشانی..... ۴۹
- شکل ۴-۳ نمونه‌های آسیب دیده ناشی از دمای بالای تف‌جوشی..... ۵۲
- شکل ۴-۴ نمونه‌های سالم پس از تف‌جوشی در دمای مناسب..... ۵۲
- شکل ۴-۵ رابطه‌ی وزن لایه‌نشانی با ولتاژ در زمان‌های متفاوت..... ۵۴
- شکل ۴-۶ تصاویر SEM نمونه‌های تف‌جوشی شده؛ الف: 3YSZ..... ۵۵
- شکل ۴-۷ تصاویر SEM مربوط به دو نمونه‌ی 5YSZ؛..... ۵۶
- شکل ۴-۸ اندازه‌گیری XRD نمونه‌های تف‌جوشی شده..... ۵۷
- شکل ۴-۹ الگوهای XRD نمونه‌های الف: 25-3YSZ..... ۵۸
- شکل ۴-۱۰ تفاوت اثر فروشونده در دو نمونه‌ی..... ۶۰
- شکل ۴-۱۱ تصویر ضخامت از مقطع نمونه..... ۶۰
- شکل ۴-۱۲ سختی متوسط نمونه‌های تست شده..... ۶۱
- شکل ۴-۱۳ مدول الاستیک و سفتی متوسط نمونه‌های تست شده..... ۶۱
- شکل ۴-۱۴ منحنی‌های نیرو-جابجایی نمونه‌ها (Triboscope®3.5PL)..... ۶۲
- شکل ۴-۱۵ تصویر سه بعدی از سطح نمونه..... ۶۳
- شکل ۴-۱۶ تصویر AFM و اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ی 3YSZ..... ۶۴
- شکل ۴-۱۷ تصویر AFM و اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ی 5YSZ..... ۶۵
- شکل ۴-۱۸ تصویر AFM و اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ی 8YSZ..... ۶۶
- شکل ۴-۱۹ تصویر AFM و اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ی (3,8)YSZ..... ۶۷

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱ مزایا و معایب بعضی روش‌های مورد استفاده..... ۸
- جدول ۱-۲ خصوصیات فیزیکی حلال‌های آلی [۲۷]..... ۲۴
- جدول ۲-۲ رابطه‌ی پتانسیل زتا با درجات پایداری سیستم کلئیدی..... ۲۵
- جدول ۱-۳ خصوصیات مکانیکی پودرهای زیرکونیای پایدار شده [۳۳] ۳۳
- جدول ۲-۳ خصوصیات ایزوپروپانول [۳۴]..... ۳۳
- جدول ۳-۳ خصوصیات ۴-هیدروکسی بنزویک اسید [۳۵]..... ۳۴
- جدول ۴-۳ درصد وزنی اجزای دوغاب..... ۳۴
- جدول ۱-۴ شرایط ولتاژ و زمان ایده‌آل برای قطره‌های کاتد .. ۵۰
- جدول ۲-۴ شرایط ولتاژ و زمان ایده‌آل برای قطره‌های .. ۵۱
- جدول ۳-۴ مقادیر متوسط پتانسیل زتا و قابلیت تحرک الکتروفورتیک..... ۵۳
- جدول ۴-۴ مقادیر پارامترهای ثابت معادله (۱-۳)..... ۵۴
- جدول ۵-۴ اندازه‌ی متوسط دانه‌ها..... ۵۶
- جدول ۶-۴ میکروسختی اندازه‌گیری شده (GPa)..... ۵۹

فهرست نشانه‌ها

C	غلظت دوغاب	E	پتانسیل پیل سوختی
ϵ_0	ثابت دی‌الکتریک خلأ	E_0	پتانسیل استاندارد
ϵ_r	ثابت دی‌الکتریک حلال	T	دما
ζ	پتانسیل زتا	R	ثابت گازها
η	ویسکوزیته	F	ثابت فارادی
L	فاصله‌ی بین الکترودها	P_{H_2}	فشار جزئی هیدروژن
t	زمان لایه‌نشانی	P_{O_2}	فشار جزئی اکسیژن
		P_{H_2O}	فشار جزئی آب

فصل ۱ مقدمه

در این فصل پیشینه‌ای از پیل‌های سوختی، معرفی آن، انواع پیل‌ها و روش‌های ساخت آن را به اختصار بیان می‌کنیم. سپس با معرفی روش الکتروفوریتیک و خصوصیات آن ادامه داده و به مرور کارهای صورت گرفته در زمینه تولید اجزای پیل سوختی به این روش می‌پردازیم.

۱-۱ معرفی پیل سوختی

۱-۱-۱ نیاز به پیل سوختی

همان‌طور که نیاز به منابع انرژی پاک و کارآمد بیشتر مشهود می‌شود، پیل‌های سوختی به عنوان راه‌حلی مناسب در تولید انرژی الکتریکی پدیدار می‌شوند.

در مقایسه با فن‌آوری‌های تولید انرژی معمول، پیل‌های سوختی قابلیت کاهش انتشار CO_2 از ۴۰٪-۶۰٪ و NO_x از ۵۰٪-۹۰٪ را دارا می‌باشند. پیل‌های سوختی اکسید جامدی^۱ بازده الکتریکی بیش از ۵۰٪ را نشان می‌دهند و برخلاف توربین‌های بخار و گاز، پیل‌های سوختی وقتی در اندازه‌های کوچکتر ساخته شوند، افت بازده را متحمل نمی‌شوند [۱].

۲-۱-۱ پیشینه تاریخی

پیل‌های سوختی اکسید جامدی دارای تاریخچه‌ای طولانی و متمایز هستند. سر ویلیام گروو^۲ پیل سوختی را در سال ۱۸۳۹، با استفاده از سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت اختراع کرد. اولین الکترولیت جامد YSZ ^۳ در اواخر قرن نوزده میلادی توسط نرنست^۴ ابداع شد و شاتکی^۵ بر روی جنبه‌های نظری الکترولیت‌های جامد بررسی‌هایی انجام داد. اولین پیل سوختی اکسید جامد با استفاده از یک الکترولیت سرامیکی، توسط بور^۶ و پریس^۷ در سال ۱۹۳۷ ساخته شد. این پیل متشکل از یک الکترولیت پایه زیرکونیا، و کک و اکسید آهن به ترتیب به عنوان آند و کاتد بود.

^۱ Solid Oxid Fuel Cells(SOFCs)

^۲ Sir William Grove

^۳ Ytria Stabilized Zirconia

^۴ Nernst

^۵ Schottky

^۶ Baur

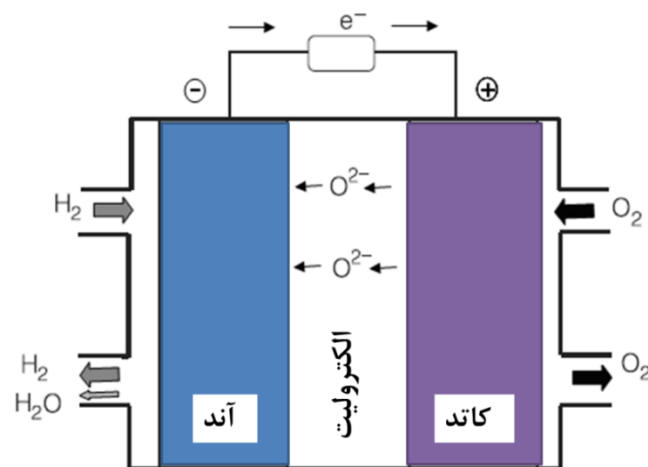
^۷ Preis

پیل‌های سوختی سرامیکی تا زمانی که پیشرفت‌هایی در زمینه‌ی طراحی انباره‌ای^۱ و فرآیندهای سرامیکی گسترش یابد، به حاشیه رفته بودند. اولین پیل سوختی اکسید جامدی مدرن در اوایل دهه‌ی ۶۰ میلادی ساخته شد. در ۱۹۶۲ ویسبارت^۲ و روکا^۳ در شرکت وستینگ هاوس، یک سلول با الکترولیت زیرکونیای پایدارشده توسط کلسیا^۴ و با استفاده از دو الکتروود پلاتینیوم و گاز طبیعی به‌عنوان سوخت ساختند [۱].

از زمان ابداع پیل سوختی، هزینه‌های تولید بالا و فراوانی نسبی سوخت‌های فسیلی مانع به‌کارگیری تجاری از فناوری پیل سوختی شده‌اند. شناخته‌شده‌ترین استفاده از پیل‌های سوختی در مأموریت‌های فضایی جمینای^۵ و آپولو^۶ بوده است [۲].

۳-۱-۱ تئوری عملکرد پیل سوختی

یک پیل سوختی متشکل از دو الکتروود (آند و کاتد) است که توسط یک الکترولیت از هم جدا شده‌اند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ شماتیک پیل سوختی (intechopen.com)

¹ Stack design

² Weissbart

³ Ruka

⁴ Calcia Stabilized Zirconia

⁵ Gemini

⁶ Apollo

هیدروژن به یک سمت سل (آند) و اکسیژن به سمت دیگر (کاتد) تغذیه می‌گردد و پتانسیل الکتروشیمیایی برقرار می‌شود. برای پیل سوختی نشان داده شده، پتانسیل توسط رابطه‌ی نرنست بدست می‌آید:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right] + \frac{RT}{2F} \ln \left[P_{O_2}^{1/2} \right] \quad (1-1)$$

که در آن E پتانسیل بدست‌آمده، E_0 پتانسیل استاندارد واکنش، R ثابت گازها، T دما، F ثابت فارادی، P_{H_2} فشار جزئی هیدروژن در آند، P_{H_2O} فشار جزئی آب در آند، و P_{O_2} فشار جزئی اکسیژن در کاتد است [۱].

این پتانسیل الکتروشیمیایی موجب می‌شود یون‌های باردار از یک سمت پیل به سمت دیگر از طریق الکتروولیت حرکت کنند. با اتصال دو طرف پیل به یک وسیله‌ی رسانای الکتریکی، حرکات یونی منجر به استخراج توان الکتریکی می‌شود. به طور معمول هیدروژن از سوخت‌هایی نظیر گاز طبیعی، و اکسیژن از هوا تأمین می‌شود و محصول واکنش آن آب است [۳].

۱-۱-۴ انواع پیل‌های سوختی

پیل سوختی انواع مختلفی دارد، اما مهم‌ترین آنها شامل پیل سوختی قلیایی^۱، پلیمری^۲، متانول مستقیم^۳، کربنات مذاب^۴، اسید فسفریک^۵ و اسید جامد می‌باشند. تعدادی از این نوع پیل‌های سوختی امروز به‌صورت تجاری در دسترس هستند. هر نوع پیل سوختی ویژگی‌های منحصر به فرد خود را نظیر دمای عملکرد متفاوت، کاتالیزور و الکتروولیت متفاوت دارد. شاخصه‌های عملکردی یک پیل سوختی، کاربردهای آن را تعیین می‌کند، به‌عنوان مثال پیل‌های سوختی دمای پایین پلیمری و متانول برای تولید برق در وسایط نقلیه‌ی مسافری و جرثقیل‌های کوچک به‌کار می‌روند، در حالیکه از پیل‌های سوختی دمای بالای کربنات مذاب و اسید فسفریک در ایستگاه‌های تولید برق استفاده

¹ Alkaline Fuel Cell (AFC)

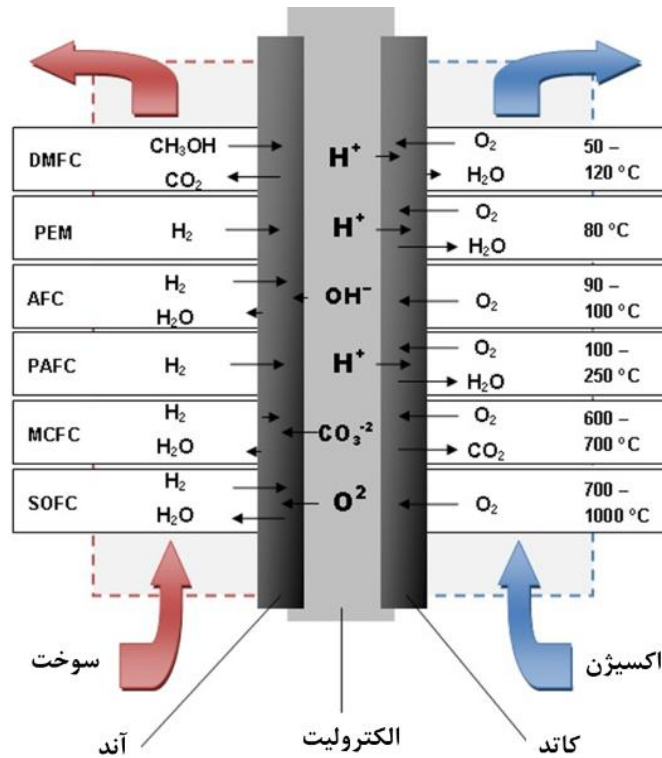
² Polymer Electrolyte Membrane (PEM)

³ Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

⁴ Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)

⁵ Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)

می‌شود. شکل ۲-۱ تفاوت دماهای عملکرد پیل‌های مختلف و کارکردهای متفاوت آن‌ها را نشان می‌دهد [۴].



شکل ۲-۱ دماها و عملکردهای متفاوت انواع پیل‌های سوختی (fuelcells.org)

پیل‌های سوختی اکسید جامد دمای بالا قادر به تبدیل داخلی^۱ هیدروکربن‌های سبک نظیر گاز طبیعی هستند، اگرچه با تبدیل خارجی می‌توان از سوخت‌های سنگین‌تر نظیر بنزین و سوخت جت نیز بهره برد. این پیل‌ها مناسب برای استفاده در ایستگاه‌های بزرگ تولید برق هستند، همچنین از آن‌ها به‌عنوان واحد کمکی تولید توان در وسایط نقلیه، خانه و آپارتمان‌ها در ایالات متحده، ژاپن و آلمان استفاده شده است [۴]. علاوه بر پیل‌های سوختی ذکر شده در بالا، انواع دیگری از پیل‌های سوختی نظیر پیل‌های بازمولد^۲ و میکروبی^۳ وجود دارند که در آزمایشگاه‌ها در حال توسعه و بررسی می‌باشند و تاکنون کاربرد تجاری و صنعتی نیافته‌اند [۴].

¹ Internal Reform

² Regenerative Fuel Cells (RFCs)

³ Microbial Fuel Cells (MFCs)

۱-۱-۵ مواد مورد نیاز در ساخت اجزای پیل سوختی

الکترولیت و الکترودهای پیل سوختی می‌توانند از مواد اولیه‌ی متنوعی از جمله سرامیک‌ها ساخته شوند. پیل‌های سوختی اکسید جامد از نوع پیل‌های سرامیکی هستند. یکی از مزایای پیل‌های سرامیکی این است که تقریباً هر نوع هیدروکربنی می‌تواند به عنوان سوخت در آن به کار رود. دمای کارکرد بالای آنها (حدود 750°C - 1000°C) اجازه‌ی تبدیل داخلی سوخت به هیدروژن و کربن دی‌اکسید را می‌دهد. علاوه بر این، واکنش بین هیدروژن و اکسیژن منجر به گرمای اتلافی می‌شود که می‌توان از آن برای راه‌اندازی توربین‌های بخار استفاده کرد [۱].

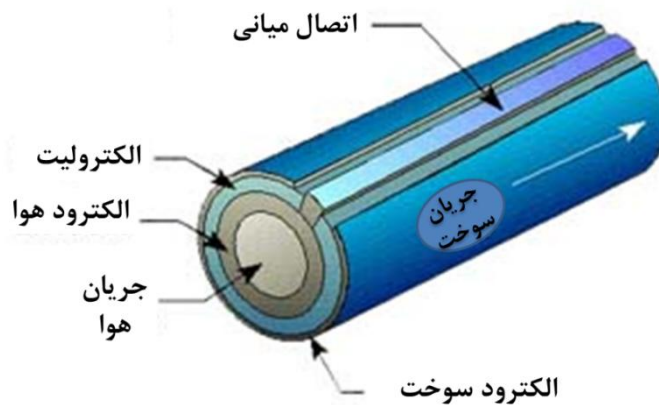
بخش‌های مختلف ساختار پیل سوختی به مواد متفاوتی بر حسب کارکردهای مختلف‌شان نیازمندند. الکتروود سوختی (آند) باید متخلخل، رسانای الکترونیکی و یونی، پایدار در محیط احیایی، و محرک واکنش برای تولید آب باشد. الکتروود هوا (کاتد) باید متخلخل، رسانای الکتریکی و یونی، پایدار در محیط اکسیدی و محرک تجزیه‌ی اکسیژن باشد. الکترولیت باید چگال، رسانای یونی، و پایدار در محیط‌های احیایی و اکسیدی باشد. علاوه، تمامی مواد باید مشخصه‌ی انبساط حرارتی مشابه داشته و سازگاری شیمیایی خوبی از خود نشان دهند [۵].

مهمترین ماده مورد استفاده در الکترولیت پیل‌های سوختی اکسید جامدی، زیرکونیای پایدار شده با ۸ درصد مولی ایتریا (8YSZ) است که به دلیل هدایت بالای یون اکسیژن، مقاومت مکانیکی و ثبات به مواد دیگر ترجیح داده می‌شود. این ماده (زیرکونیا) در ترکیب با یون‌های سه بار مثبت ایتریم، ایجاد حفره‌های اکسیژن در شبکه زیرکونیا می‌کند که برای هدایت یون اکسیژن مفید است [۶].

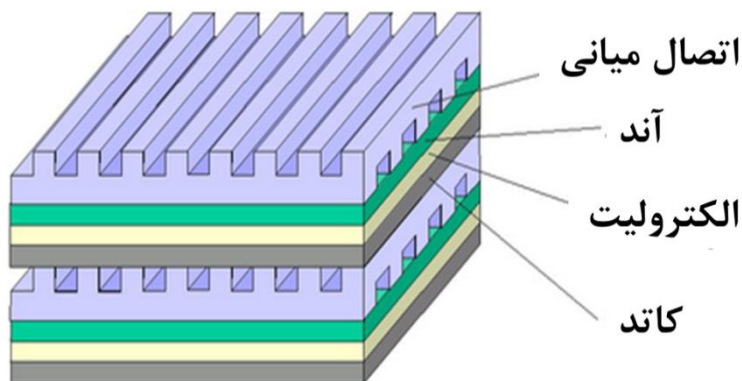
الکترولیت‌های YSZ باید در حد ممکن نازک ساخته شوند تا افت بازده ناشی از مقاومت اهمی ذاتی YSZ را به حداقل برسانند. وستینگ‌هاوس برای چندین سال از پیل‌های ساخته شده توسط این مواد با کمترین میزان فرسایش در انباره‌های ۱۰۰-۲۵ کیلووات استفاده کرده است. آنها طول عمر تجاری این پیل‌ها را ۱۰-۲۰ سال تخمین زده‌اند. این یک مزیت در مقایسه با سیستم‌های توربین گازی محسوب می‌شود که باید به صورت دوره‌ای برای تعمیرات پیاده‌سازی شوند [۱].

۱-۱-۶ ساختمان پیل سوختی

ترکیب چندین پیل سوختی با هم به شکل یک انباره باعث می‌شود تا به ولتاژ بالاتر و در نتیجه توان خروجی بزرگتر دست یابیم. طراحی‌های مختلفی برای انباره‌ها وجود دارد که طی سالیان پیشرفت کرده‌اند. دو مورد از مشهورترین آنها، طراحی لوله‌ای^۱ (شکل ۳-۱) و طراحی صفحه‌ای^۲ (شکل ۴-۱) هستند [۷]. تلاش ما در جهت ساخت لایه‌های نازک سرامیکی مورد استفاده به عنوان الکترولیت در توده‌های پیل سوختی لوله‌ای است.



شکل ۳-۱ طراحی لوله‌ای پیل سوختی (netl.doe.gov)



شکل ۴-۱ طراحی صفحه‌ای پیل سوختی (aki.che.tohoku.ac.jp)

¹ Tubular Design

² Planar Design

۷-۱-۱ روش‌های ساخت لایه نازک

روش‌های متفاوتی برای ساخت لایه‌ی نازک از جنس YSZ روی زیرلایه‌های مختلف وجود دارد. این روش‌ها شامل لایه‌نشانی بخار شیمیایی^۱، لایه‌نشانی بخار الکتروشیمیایی^۲، پوشش‌دهی سل ژل^۳، چاپ مشبک^۴، اسپری پلاسما^۵ و لایه‌نشانی الکتروفوریتیک^۶ پودر YSZ هستند [۸]. فرآیندهای CVD-EVD لایه‌هایی چگال و با کیفیت بالا تولید می‌کنند اما کاربرد آن بسیار پرهزینه است و در آنها از مواد شیمیایی خطرناک و سمی استفاده می‌شود. از معایب روش اسپری پلاسما متخلخل بودن لایه‌ی تولیدی و نیاز به یک مرحله آنیل با حرارت بالا می‌باشد. روش سل ژل لایه‌ی بسیار نازکی تشکیل می‌دهد و به مراحل پوشش‌دهی متعدد برای رسیدن به ضخامت مورد نظر نیازمند است. تعدادی از مزایا و معایب این روش‌ها به اختصار در جدول ۱-۱ آمده است [۹].

جدول ۱-۱ مزایا و معایب بعضی روش‌های مورد استفاده در ساخت الکترولیت SOFC

روش	مزایا	معایب
لایه‌نشانی بخار شیمیایی، لایه‌نشانی بخار الکتروشیمیایی	قابل استفاده برای پوشش‌دهی سرامیکی	پوشش نازک و غیر یکنواخت، هزینه‌ی بالا
چاپ مشبک	سادگی	پوشش متخلخل و غیر یکنواخت
اسپری پلاسما	سادگی، قابل استفاده برای پوشش‌دهی سرامیکی، هزینه‌ی پایین	متغیرهای آزمایشی بسیار
سل ژل	سادگی، قابل استفاده برای پوشش‌دهی سرامیکی	پوشش نازک و غیر یکنواخت
لایه‌نشانی الکتروفوریتیک	سادگی، قابل استفاده برای اشکال پیچیده	امکان ترک خوردگی پوشش، مشکل برای قطعات بزرگ و پوشش‌های ضخیم

¹ Chemical Vapor Deposition (CVD)

² Electrochemical Vapor Deposition (EVD)

³ Sol-gel Coating

⁴ Screen Printing

⁵ Plasma Spraying

⁶ Electrophoretic Deposition (EPD)

روش الکتروفوریتیک به دلیل تطبیق پذیری بالایش در کاربرد مواد مختلف و ترکیب هایشان و همچنین به دلیل صرفه اقتصادی در استفاده از لوازم ساده و در دسترس به عنوان روش انجام فرآیند تولید لایه‌ی نازک در این پروژه انتخاب شد [۱۰].

این روش از سال ۱۸۰۸ که دانشمندی روسی به نام روئس^۱ حرکت ذرات خاک رس در آب را تحت میدان الکتریکی القایی مشاهده کرد، شناخته شد. اولین کاربرد عملی این روش در سال ۱۹۳۳ در ایالات متحده، هنگام لایه‌نشانی ذرات توریای روی کاتد پلاتینی به عنوان ساطع‌کننده در لوله‌ی الکترونی می‌باشد. الکتروفوریتیک ذرات سرامیکی ابتدا توسط هاماکر^۲ بررسی شد و در دهه‌ی هشتاد میلادی بود که این روش توجه محافل علمی را در زمینه‌ی سرامیک‌های پیشرفته جلب کرد [۱].

از دیگر مزایای این روش زمان لایه‌نشانی کوتاه، محدودیت جزئی در شکل زیرلایه، و عدم نیاز به سوزاندن چسب است، زیرا مقدار آن در صورت وجود، از سایر روش‌ها کمتر است. روش الکتروفوریتیک تطبیق‌پذیری بالایی دارد. به‌طور مثال لایه‌نشانی می‌تواند روی سطوح تخت، استوانه‌ای و یا هر شکل دیگر تنها با تغییرات جزئی در طراحی الکتروود و موقعیت آن صورت بگیرد [۱۱].

علاوه بر کاربردهای معمول این روش در ساخت پوشش‌های سرامیکی مقاوم به خوردگی و ضد اکسایش، ساخت فیلم‌های کاربردی برای دستگاه‌های میکروالکترونی پیشرفته و پیل‌های سوختی اکسید جامدی، توسعه‌ی کامپوزیت‌های جدید یا پوشش‌های زیست‌فعال برای ایمپلنت‌های پزشکی، مواد لایه‌ای^۳ و مواد هدفمند^۴، تمایل رو به گسترش در استفاده از این روش در مقیاس نانو برای مواد کاربردی پیشرفته بوجود آمده است [۱۱].

۲-۱ مروری بر مطالعات گذشته

علاقه به استفاده از روش پوشش‌دهی الکتروفوریتیک (EPD) به عنوان یک روش فرآوری مواد برای گستره‌ی عظیمی از کاربردهای پیشرفته رو به افزایش است. این روش تولید میکروساختار و نانوساختارهای منحصر به فرد را برای ترکیبات پیچیده‌ای از مواد با شکل‌های متنوع و ابعاد

¹ Ruess

² Hamaker

³ Laminated Materials

⁴ Functionally Graded Materials (FGM)

میکروسکوپی فراهم می‌کند. اهمیت رو به فزونی این روش در فرآیند مواد به دلیل تطبیق پذیری بالای این روش برای کار با مواد مختلف، مقرون به صرفه بودن، سادگی و نیاز به تجهیزات پایه‌ی ساده و توانایی برای افزایش حجم و اندازه تولید است [۱۲].

در این بخش به مرور جامع کارهای صورت گرفته‌ی مربوط به EPD و کاربرد این روش در فرآیند مواد سنتی و جدید مختلف به خصوص در زمینه‌ی فیلم نازک و پیل سوختی می‌پردازیم.

۱-۲-۱ معرفی تحقیقات مشابه

تاکنون تحقیقات متعددی در زمینه‌ی استفاده از روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک در تهیه‌ی فیلم‌ها و پوشش‌های سرامیکی صورت گرفته است. در این بین، تعدادی از این تحقیقات روی ساخت لایه‌ی الکترولیت از جنس زیرکونیا بر روی زیرلایه‌ی تخت متخلخل آند یا کاتد بوده است. از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به تحقیقاتی که در زیر آمده است اشاره کرد.

طالبی و همکاران [۱۰] به بررسی نقش رسانایی الکتریکی زیرلایه در لایه‌نشانی الکتروفوریتیک پودر YSZ پرداختند. ابتدا ترکیب مشخصی از پودرهای YSZ و NiO را به شکل قرص‌هایی با ابعاد ۱۳ میلی‌متر قطر و ۰,۷ میلی‌متر ضخامت پرس کرده و با یک مرحله پیش تفجوشی، کامپوزیت NiO-YSZ متخلخل با استحکام مناسب تولید کردند. این کامپوزیت در حالت عادی رسانای الکتریکی نیست، به همین دلیل بعضی از نمونه‌ها را با گرافیت پوشش دادند تا رسانایی لازم را به آنها ببخشند، سپس لایه‌نشانی الکتروفوریتیک را روی کامپوزیت‌های غیر رسانا و گرافیت‌پوش شده با هم مقایسه کردند. یک پوشش متراکم و یکنواخت روی هر دو نمونه ایجاد شد. وزن لایه‌نشانی^۱ و اندازه‌ی جریان روی زیرلایه با پوشش گرافیتی به مراتب بالاتر بود. همچنین استحکام چسبندگی میان‌لایه‌ای در این کامپوزیت‌ها بالاتر بود. پوشش ایجاد شده روی قرص‌های نارسانا پس از تفجوشی نهایی تعداد زیادی ترک‌های ریز و ضخامت کمتری از خود نشان دادند.

در تحقیق دیگر چرنگ^۲ و همکاران [۸] بر روی ساخت میکروپیل سوختی با تکیه‌گاه آند با استفاده از الکتروفوریتیک آبی کار کردند. در این تحقیق با استفاده از لایه‌نشانی الکتروفوریتیک پی‌درپی لایه‌ی متخلخل آند از جنس NiO-YSZ، لایه‌ی چگال الکترولیت از جنس YSZ و لایه‌ی متخلخل کاتد از

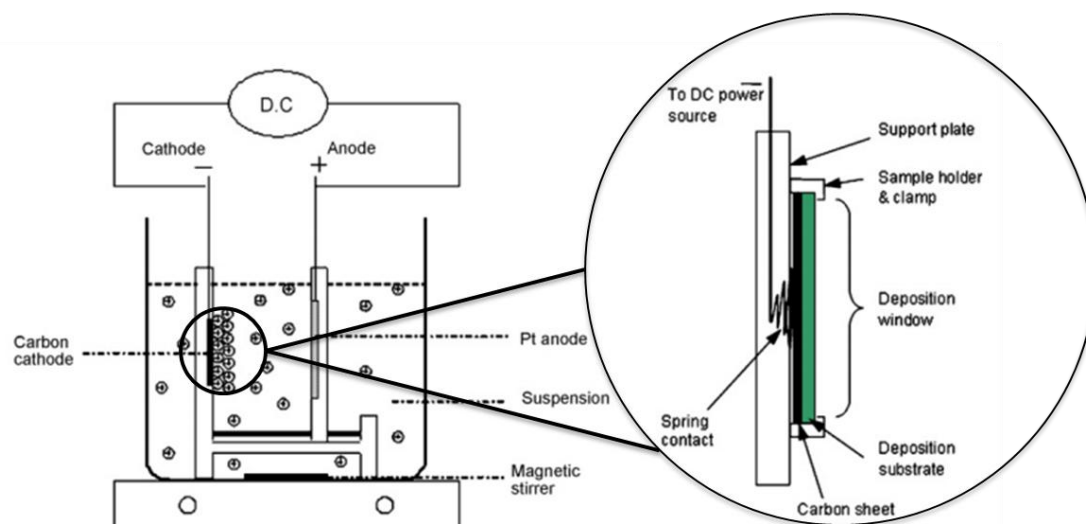
^۱ Weight of deposition

^۲ Cherng

جنس^۱ LSM را تهیه کردند. در روش الکتروفوریتیک، دوغاب معمولاً از محلول‌های غیرآبی تشکیل می‌شود تا از تأثیر زیان‌آور الکترولیز آب بر روی کیفیت لایه‌ی پوشش داده شده جلوگیری شود. ولی در این تحقیق ادعا شده است که با انتخاب پراکنده‌ساز مناسب می‌توان از این پدیده جلوگیری کرد. همچنین مشخص شد که نرخ لایه‌نشانی و تخلخل لایه‌ی NiO-YSZ با چگالی جریان افزایش می‌یابد. طالبی و همکاران [۱۳] به بررسی اثر دمای تفجوشی روی ریزساختار و ناهمواری الکترولیت لایه‌نشانی شده‌ی YSZ در پیل‌های سوختی اکسید جامد پرداخته است. از کامپوزیت متخلخل NiO-YSZ به شکل قرص‌های پرس شده، به عنوان زیرلایه‌ی آند برای انجام الکتروفوریتیک استفاده شده است. در این تحقیق فیلم‌های YSZ در محدوده‌ی 1300°C – 1600°C تفجوشی می‌شوند. برطبق نتایج، بهترین دمای تفجوشی 1400°C تشخیص داده شد. در این دما دانه‌هایی که در دماهای پایین‌تر شکل گرفته بودند، اکنون به یکدیگر پیوستند و یک لایه‌ی چگال و یکنواخت، بدون هرگونه تخلخل و ترک را در سطح کامپوزیت ایجاد کردند. همچنین زبری و ناهمواری سطح لایه‌نشانی در این دمای تفجوشی کمترین مقدار را دارد.

در تحقیق بسرا^۲ و همکاران [۱۴] از روش الکتروفوریتیک برای لایه‌نشانی YSZ بر روی دیسک ساخته شده از کامپوزیت NiO-YSZ به عنوان کاتد و آند از جنس پلاتین استفاده شده است. مطابق شکل ۱-۵، در طراحی این سلول EPD از نگه‌دارنده‌هایی برای تثبیت آند و کاتد در دوغاب استفاده شده است. هرچند کاتد کامپوزیتی از استحکام مناسبی برخوردار است، ولی به دلیل سازوکار نگه‌دارنده‌اش ممکن است ترک بخورد، به همین دلیل از یک ورقه‌ی کربنی به عنوان پشتیبان در پشت دیسک استفاده شده است. این ورقه همچنین رسانایی الکتریکی لازم را برای زیرلایه فراهم می‌کند. در این تحقیق مشخص شد نرخ لایه‌نشانی با افزایش تخلخل زیرلایه تا حد مشخصی افزایش می‌یابد و هرچه ولتاژ اعمالی بالاتر رود، لایه‌نشانی سریع‌تر می‌شود.

^۱ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$
^۲ Besra



شکل ۱-۵ شماتیک سلول الکتروفوریتیک مورد استفاده در آزمایش

یانگ^۱ و همکاران [۱۵] به مطالعه‌ی لایه‌ی نازک YSZ که با روش الکتروفوریتیک روی زیرلایه‌ای از جنس LSM نشاندگی شده پرداختند. زیرلایه‌ی LSM به شکل قرصی با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۱،۲ میلی‌متر پرس می‌شود. قرص LSM به یک ورقه‌ی مسی چسبیده به کاتد متصل می‌شود و از یک دیسک گرافیتی نیز به عنوان آند استفاده می‌شود. دوغاب از پودر YSZ، ید (I_2) و ترکیب استون و اتانول به عنوان حلال ساخته شد. آزمایش‌ها نشان داد که با اضافه کردن ید تا حد مشخصی به ترکیب خالص اتانول و استون، می‌توان پتانسیل زتا^۲ را تا حدود شش برابر افزایش داد. در این تحقیق دوغاب کاملاً یکنواخت است و هیچ کاهشی در غلظت ذرات در نتیجه‌ی ته‌نشینی یا دیگر موارد بوجود نیامد، هرچند تنها دلیل تغییر غلظت به خاطر انجام الکتروفوریتیک است. باید اضافه کرد که اندازه‌ی ذرات در نمونه‌های خام ریزتر (حدود یک چهارم) از اندازه‌ی اولیه‌ی ذرات YSZ است. این امر نشانگر این است که حلال ترکیبی اتانول و استون در شکستن کلوخه‌های موجود در دوغاب و تشکیل یک دوغاب کلوئیدی پایدار موثر است. همچنین با افزایش ولتاژ اعمالی در آزمایش می‌توان وزن لایه‌نشانی را به‌طور چشمگیری افزایش داد.

در مطالعات دیگری که در ذیل آمده است فاکتورهای متفاوت تأثیرگذار روی پایداری دوغاب و نتیجه‌ی آن بر لایه‌ی نشاندگی شده بررسی شده‌اند.

¹ Yang

² Zeta Potential

ملکی قلعه و همکاران [۱۶] از نانوذرات زیرکونیا برای پوشش‌دهی سد حرارتی^۱ بر روی یک زیرلایه‌ی از جنس سوپراآلیاژ پایه‌ی نیکل استفاده کردند. در این تحقیق روش لایه نشانی الکتروفوریتیک به دیگر روش‌های مرسوم نظیر اسپری پلاسما ترجیح داده شد. نتایج نشانگر این بود که ماده‌ی واسط دوغاب تأثیر بسزایی در کیفیت محصول نهایی دارد. در اینجا از سه ماده‌ی اتانول، استون و استیل استون برای بررسی چگونگی پراکندگی نانو ذرات زیرکونیا استفاده شد. بهترین نتیجه از استیل استون بدست آمد که پوشش‌های تولیدی یکنواخت، صاف و بدون ترک بودند. در این تحقیق دوغاب استیل استون ویسکوزیته و پتانسیل زتای بالاتری نسبت به دو دوغاب دیگر داشت. هر دو این پارامترها بر روی پایداری دوغاب تأثیر گذارند. اگر پتانسیل زتا به اندازه‌ی کافی بالا باشد، نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیک لازم برای پایداری دوغاب را تضمین می‌کند. عامل دیگری که روی اندازه‌ی کلوخه‌ها در دوغاب و در نتیجه پایداری آن تأثیر گذار است، ویسکوزیته می‌باشد. در واقع ذرات پودر شانس بیشتری برای لخته‌شدن در دوغاب با ویسکوزیته‌ی پایین‌تر دارند.

در مطالعه‌ی دیگر، زو^۲ و همکاران [۱۷] به بررسی تأثیر آسیاب کردن دوغاب بر روی پایداری الکترواستاتیک-استریک آن و در نتیجه بهبود عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامدی پرداختند. برای مقایسه‌ی اثر آسیاب در پایداری دوغاب، سه نوع دوغاب تهیه کردند. در نوع اول، دوغاب با پراکنده کردن مستقیم پودر YSZ در اتانول تهیه شد. دوغاب نوع دوم مانند اولی است با این تفاوت که پودر به مدت دو ساعت آسیاب می‌شود. دوغاب سوم مانند نوع دوم است ولی پلی اتیلن گلیکول نیز به آن به عنوان چسب اضافه شده است. در این تحقیق از فولاد زنگ‌نزن به عنوان آند و فیلم نازک گرافیت، پوشش داده شده روی دیسک آند از جنس NiO-YSZ به عنوان کاتد در روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک به کار رفته است. پس از لایه نشانی YSZ، با اسپری کردن LSM بر روی این دیسک، یک تک سل SOFC ساختند. با توجه به نتایج SEM در صورت استفاده از دوغاب نوع سوم، اندازه‌ی ذرات یکنواخت‌تر، ایجاد کلوخه‌ها و اختلاف اندازه‌ی دانه‌ها کمتر است که این موضوع می‌تواند به دلیل پتانسیل زتای بالاتر این دوغاب باشد.

¹ Thermal Barrier Coating

² Zou

ژیتومیرسکی^۱ و همکار [۱۸] از پودر YSZ و چند ترکیب سرامیکی دیگر برای لایه‌نشانی الکتروفوریتیک روی ورقه‌های نیکل و نیکل-زیرکونیای پایدار با ایتریا استفاده کردند. طبق این تحقیق سیستم موثر حلال-پراکنده‌ساز-چسب برای این مواد می‌تواند ترکیب اتیل‌الکل-فسفات استر-پلی‌وینیل بوتیرال باشد. غلظت پودرهای سرامیکی در حلال ۱۰۰ گرم در لیتر بوده است. دوغاب حاضر پایداری بالا و نرخ لایه‌نشانی نسبتاً بالایی را از خود نشان داد. استفاده از چسب PVB موجب چسبندگی موثر لایه‌ی نازک سرامیکی روی زیرلایه شد و مقاومت بالایی در مقابل ترک‌خوردگی از خود نشان داد.

هوسومی^۲ و همکاران [۱۹] نیز با استفاده از روش الکتروفوریتیک به ساخت الکترولیت YSZ روی کامپوزیت متخلخل نارسای NiO-YSZ برای استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامدی دما متوسط پرداختند. کامپوزیت زیرلایه به صورت ورقه‌ای با روش ریخته‌گری نواری ساخته و از قبل با لایه‌ی نازک گرافیتی در یک سمت پوشش داده شدند که به دو صورت عملیات لایه‌نشانی YSZ روی آن‌ها صورت گرفت؛ یکی انجام الکتروفوریتیک روی سطح زیرلایه بدون لایه‌ی گرافیت (روش ۱) و دیگری روی سطح از پیش گرافیتی شده‌ی زیرلایه (روش ۲) بوده است. در روش ۲ گرافیت با یک مرحله پخت خارج می‌شود. با استفاده از این روش، ساخت فیلم YSZ که با قدرت به زیرلایه بچسبید مشکل است، زیرا پس از پخت شکافی در سطح مشترک آنها باقی می‌ماند. بنابراین به نظر می‌رسد که روش ۱ مناسب‌تر از روش ۲ در ساخت لایه‌ی نازک YSZ روی کامپوزیت متخلخل می‌باشد.

یکی دیگر از زمینه‌های نوین تحقیق درباره‌ی پیل سوختی اکسید جامد، ساخت انباره‌ی پیل سوختی است. تاکنون گروه‌های تحقیقاتی متعددی در این زمینه فعالیت کرده و دستاوردهای جدیدی ارائه کردند. در اینجا به چند نمونه نوآوری در زمینه‌ی انباره‌سازی پیل سوختی لوله‌ای اشاره می‌شود.

لی^۳ و همکاران [۲۰] ابتدا به ساخت یک تک سل سوختی اکسید جامدی لوله‌ای پرداختند. آند از خمیری با ترکیب پودرهای نیکل، 8YSZ و کربن فعال است که به صورت یک میکرولوله‌ی اکسترود شده، ساخته می‌شود. لایه‌ی الکترولیتی YSZ بر روی سطح پیش تفجوشی شده‌ی لوله‌ی آند با روش Dip-Coating پوشانده شده و یک لایه‌ی نازک و چگال تشکیل می‌دهد. پس از تفجوشی این لایه،

¹ Zhitomirsky

² Hosomi

³ Lee

لایه‌ی کاتد نیز به روش قبل با ترکیبی از پودرهای LSM و ^۱LSCF پوشش داده می‌شوند. با تفجوشی نهایی این لایه یک تک سل سوختی تهیه می‌شود. در فاز بعدی از آزمایش با ترکیب شش تک سل، یک دسته پیل سوختی اکسید جامدی تشکیل دادند. این پیل‌های سوختی به گونه‌ای طراحی شدند تا کارکرد هر کدام به تنهایی قابل مشاهده باشد. با اتصال الکتریکی چندین دسته پیل سوختی به صورت سری، در نهایت یک انباره‌ی میکرولوله‌ای اکسید جامدی با تکیه‌گاه آند ۷۰۰ واتی تشکیل می‌شود.

پیش از این نیز اقداماتی برای ساخت توده پیل سوختی صورت گرفته است. به‌طور مثال سمز^۲ و همکاران [۲۱] به ساخت انباره میکرولوله‌ای ۱۰۰ واتی مشابه روش قبل پرداختند. این انباره از ترکیب چهل تک سل که با کلکتور جریان به صورت صفحه‌ای چینش شده‌اند، ساخته شد.

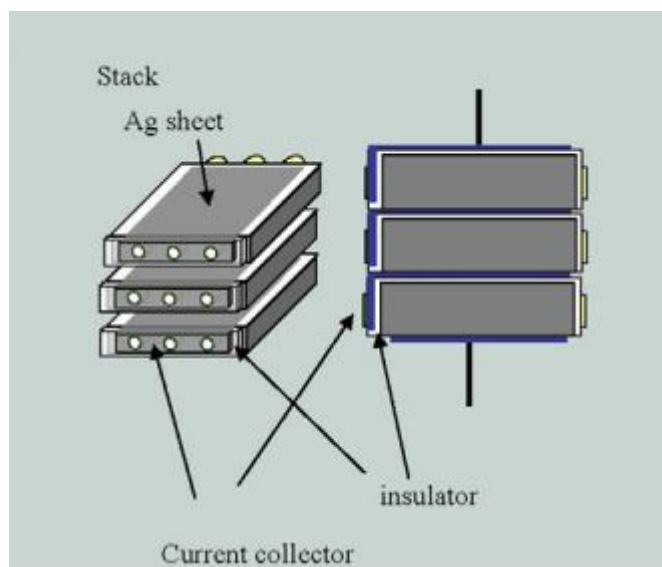
پیل سوختی که سوزوکی^۳ و همکاران [۲۲] ساختند، به صورت انباره مکعب شکل که از سه دسته پیل سوختی تشکیل شده، می‌باشد. هر دسته متشکل از سه تک سل لوله‌ای با شعاع ۲ میلی‌متر و یک تکیه‌گاه کاتدی مستطیل شکل است که این تک سل‌ها به صورت موازی در آن قرار گرفته‌اند. شماتیک پیل ساخته شده در شکل ۱-۶ نشان داده شده است.

همین گروه [۲۳] در تحقیق دیگری مبادرت به ساخت انباره پیل سوختی اکسید جامد میکرولوله‌ای در سایز میلیمتری کردند. آن‌ها با یک طراحی جدید، انباره مکعبی متشکل از چهار دسته پیل که هر کدام شامل پنج تک سل سوختی با قطر ۰٫۸ میلی‌متر است را تولید کردند.

^۱ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$

^۲ Sammes

^۳ Suzuki



شکل ۱-۶ شماتیک توده پیل سوختی اکسید جامدی لوله‌ای

۱-۲-۲ معرفی تحقیق حاضر

این پروژه بر مبنای تحقیق صورت گرفته توسط کاپرونی و همکاران [۲۴] پایه‌ریزی شد. در تحقیق نامبرده با استفاده از دوغاب پودر 8YSZ و روش الکتروفوریتیک اقدام به ساخت لوله‌های ته بسته برای استفاده در حسگرهای اکسیژن کرده‌اند. طراحی تجهیزات عملیات به گونه‌ای است که در یک سیکل الکتروفوریتیک، شانزده میله‌ی گرافیتی با قطر ۴ میلی‌متر و طول ۳۰ میلی‌متر همزمان پوشش داده می‌شوند. مواد اولیه برای ساخت دوغاب شامل پودر 8YSZ، ایزوپروپانول به عنوان حلال و ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید به عنوان پراکنده ساز می‌باشد.

در پروژه‌ی حاضر علاوه بر استفاده از مواد فوق، به استفاده از پودرهای 3YSZ و 5YSZ و ترکیبی از (3,8)YSZ و همچنين PVB به عنوان چسب مبادرت شده است. در ضمن یکی از چالش‌های این پروژه غلظت بالای پودر در دوغاب است (۱۶۰ گرم بر لیتر)، در مقایسه با دیگر تحقیقات مشابه که حداکثر غلظت پودر در آنها به ۳۰ گرم بر لیتر می‌رسد.

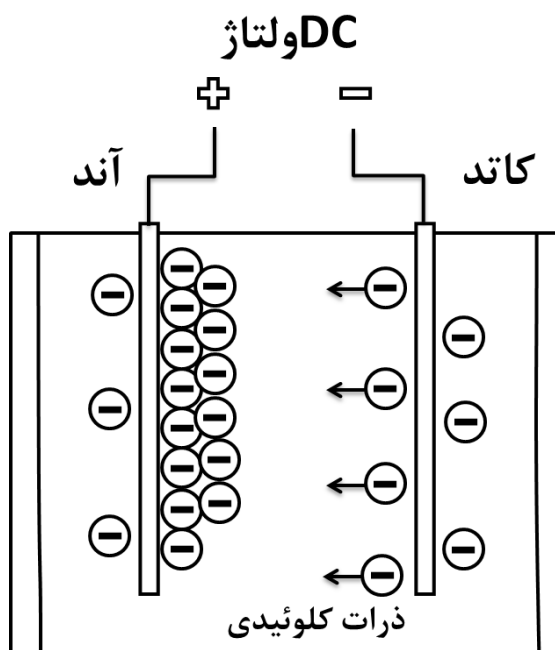
غلظت بالای پودر در دوغاب، باعث افزایش نرخ پوشش‌دهی و صرفه‌جویی در زمان می‌شود، ولی در صورتی که کنترل مناسب روی آن صورت نگیرد موجب کاهش کیفیت پوشش ناشی از ترک خوردگی هنگام خشک شدن و ناصافی سطوح پوششی و ضخامت غیریکنواخت در سطح پوشش می‌شود. لذا

باید با کنترل دقیق شرایط پوشش‌دهی نظیر انتخاب زمان و ولتاژ مناسب از وقوع پوشش نامناسب جلوگیری کرد.

در ادامه‌ی این پایان‌نامه، در فصل دوم به بیان تئوری فرآیند الکتروفورتیک، مکانیزم‌ها و پارامترهای موثر در فرآیند، خصوصیات دوغاب و نقش چسب‌ها در فرآیند پرداخته می‌شود. فصل سوم به توضیح روش آزمایشگاهی به کار رفته در این پروژه، مواد اولیه و شیوه‌ی انجام آزمایش، نحوه‌ی خشک‌کردن و پخت و تفجوشی نمونه‌ها اختصاص دارد. در فصل چهارم به بیان انواع آزمون‌های انجام شده روی نمونه‌ها و دوغاب و بررسی نتایج آنها پرداخته و در فصل پنجم به نتیجه‌گیری کلی از این پروژه و زمینه‌های کاری آینده می‌پردازیم.

فصل ۲ تئوری فرآیند

روش الکتروفوریتیک یک فرآیند دو مرحله‌ای است که اولین مرحله شامل مهاجرت ذرات دوغاب به سمت الکتروود با بار مخالف تحت عنوان الکتروفورسیس^۱ است، و دومین مرحله نشستن ذرات روی سطح الکتروود را شامل می‌شود. شکل ۱-۲ شماتیک ساده شده‌ی فرآیند الکتروفوریتیک است.



شکل ۱-۲ شماتیک فرآیند الکتروفوریتیک

الکتروفورسیس یک پدیده‌ی شناخته شده است که طی آن ذرات دوغاب با بار سطحی محدود، با اعمال میدان الکتریکی، به دلیل نیروهای الکترواستاتیکی حرکت می‌کنند. ناحیه‌ی جدایش بار که به نام لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی^۲ شناخته می‌شود، در بیشتر سطوح مشترک جامد/مایع شکل می‌گیرد [۲۵].

۱-۲ مکانیزم فرآیند الکتروفوریتیک

هرچند فرایند الکتروفوریتیک کاربردهای موفقیت‌آمیز فراوانی داشته، مکانیزم‌های دقیقی که اجازه می‌دهد یک لایه شکل بگیرد هنوز کاملاً مشخص نیست. در ادامه به چند مکانیزم پیشنهادی اشاره می‌شود [۲۵].

¹ Electrophoresis

² Electrical Double Layer

۲-۱-۱ مکانیزم لخته شدن در اثر انباشتگی ذره

اولین تلاش برای توضیح پدیده‌ی الکتروفورتیک توسط هاماکر صورت گرفت. وی مشاهده کرد که دوغاب در صورت سکون یک رسوب بسیار چسبنده ایجاد می‌کند. بنابراین پیشنهاد داد که شکل‌گیری یک لایه توسط الکتروفورسیس مشابه با شکل‌گیری یک رسوب ناشی از جاذبه است و اولین وظیفه‌ی یک میدان الکتریکی سوق دادن ذرات به سمت الکترودی است که باید روی آن انباشت شوند. فشار وارده توسط ذرات جدید، ذرات کنار لایه را قادر می‌سازد تا به نیروی دافعه‌ی بین ذرات غلبه کند و روی الکترود بنشیند [۲۵].

۲-۱-۲ مکانیزم خنثی سازی بار ذره

گریلون^۱ پیشنهاد داد که ذرات باردار با تماس با الکترود یا لایه‌ی راسب شده، ابتدا خنثی و سپس ساکن می‌شوند. این مکانیزم برای ذرات تنها و لایه‌های تکی مهم است. این مکانیزم مرحله‌ی آغازین لایه‌نشانی از یک دوغاب خیلی رقیق را توضیح می‌دهد ولی در صورتی که الکتروفورتیک برای مدت زمان طولانی‌تر انجام شود و یا pH دوغاب تغییر کند، این مکانیزم دیگر چندان موضوعیت ندارد [۲۵].

۲-۱-۳ مکانیزم انعقاد الکتروشیمیایی ذرات

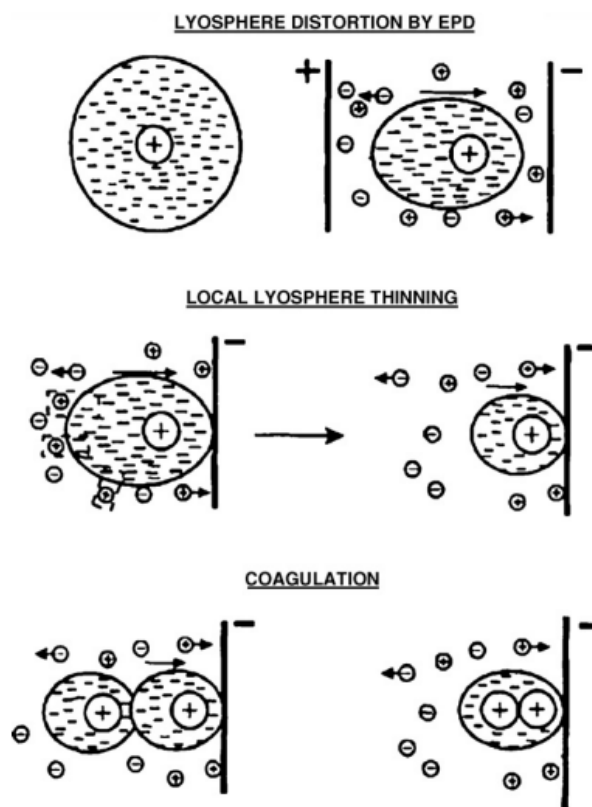
این مکانیزم به کاهش نیروهای دافعه در بین ذرات اشاره دارد. طبق این دیدگاه دافعه‌ی بین ذره‌ای، به دلیل افزایش غلظت الکترولیت (دوغاب) در نزدیکی الکترود راسب‌شونده کاهش می‌یابد، در نتیجه پتانسیل زتا کاهش یافته و کلوخه شدن ذرات رخ می‌دهد. از آنجایی که یک زمان محدود برای افزایش غلظت الکترولیت در نزدیکی الکترود نیاز است، انتظار می‌رود که لایه‌نشانی قبل از سپری شدن این زمان مشخص رخ نمی‌دهد [۲۵].

۲-۱-۴ مکانیزم نازک شدن و انحراف لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی

مدل پیشنهادی این مکانیزم بر مبنای انحراف لایه‌ی دوگانه‌ی ذره است، تا در زمانی که هیچ افزایشی در غلظت الکترولیت در نزدیکی الکترود وجود ندارد، ابطال مکانیزم انعقاد الکتروشیمیایی را توضیح دهد. در زمانی که یک ذره‌ی مثبت و پوسته‌ی پیرامونی‌اش به سمت کاتد حرکت می‌کند، لایه‌ی دوگانه مطابق شکل ۲-۲ در نتیجه‌ی دینامیک سیال و اثر میدان الکتریکی اعمالی دچار اعوجاج

¹ Grillon

می‌شود (نازک‌تر در قسمت جلویی و عریض‌تر در قسمت عقبی). بنابراین یون‌های مخالف (منفی) در دنباله، جاذبه‌ی کلمبی کمتری نسبت به ذرات مثبت تجربه می‌کنند و راحت‌تر با کاتیون‌هایی که به سمت کاتد حرکت می‌کنند واکنش می‌دهند.



شکل ۲-۲ شماتیک مکانیزم لایه‌نشانی ناشی از نازک شدن و انحراف لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی [۱۲]

این عمل از ضخامت لایه‌ی دوگانه کاسته و بنابراین، زمانی که ذره‌ی دیگری با لایه‌ی دوگانه‌ی نازک نزدیک می‌شود، دو ذره به اندازه‌ی کافی به هم نزدیک می‌شوند تا تحت تأثیر نیروی جاذبه‌ی واندروالس به هم پیوسته و لخته شوند. این مکانیزم زمانی که غلظت بالایی از ذرات در نزدیکی الکتروود وجود دارد محتمل است [۱۲].

۲-۲ پارامترهای مؤثر در الکتروفورتیک

همان‌طور که اشاره شد، مکانیزم الکتروفورتیک ناشی از حرکت ذرات باردار درون دوغاب در حضور میدان الکتریکی و راسب شدن روی یک الکتروود است. دو دسته پارامتر ویژگی‌های این فرآیند را

تعیین می‌کنند؛ اول آن‌هایی که به دوغاب مربوط می‌شوند، و دوم آن‌هایی که به فرآیند مربوط می‌شوند.

۲-۲-۱ پارامترهای مربوط به دوغاب

با توجه به ویژگی‌های دوغاب، پارامترهای متعددی نظیر طبیعت فیزیکی و شیمیایی ذرات معلق و مایع حلال واسط، خصوصیات سطح پودر و تأثیر نوع و غلظت افزودنی‌ها بخصوص پراکنده‌سازها باید در نظر گرفته شوند.

۲-۲-۱-۱ اندازه ذره

هرچند هیچ قانون مشخصی برای در نظر گرفتن اندازه‌ی ذره‌ی مناسب برای الکتروفوریتیک وجود ندارد، لایه‌نشانی موثر برای سیستم‌های سرامیکی متعدد در حدود اندازه‌ی ۱-۲۰ میکرون گزارش شده است [۲۶]. ولی این لزوماً به این معنی نیست که راسب شدن ذرات خارج از این حدود امکان‌پذیر نیست. مسئله‌ی مهم این است که ذرات کاملاً پراکنده و پایدار باقی بمانند تا یک فرآیند لایه‌نشانی همگن و هموار صورت بگیرد. مشکل اصلی برای ذرات بزرگ این است که به دلیل جاذبه، تمایل به ته‌نشینی دارند. به‌طور ایده‌آل باید قابلیت تحرک ذرات در اثر الکتروفورسیس بالاتر از قابلیت سکون ناشی از جاذبه باشد. انجام الکتروفوریتیک در یک دوغاب در حال نشست، موجب ایجاد شیب ضخامت در لایه می‌شود، به این معنی که ضخامت لایه‌ی نشاندۀ شده از بالا به پایین الکترو افزایش می‌یابد. اندازه‌ی ذرات همچنین تأثیر برجسته‌ای روی کنترل ترک‌خوردگی لایه طی خشک شدن آن دارد [۱۱].

۲-۲-۱-۲ ثابت دی‌الکتریک حلال

در تحقیقات متعدد انجام شده مشخص شد که در حلالی با ثابت دی‌الکتریک بالا، تمرکز یونی بالا در مایع از قابلیت تحرک الکتروفوریتیک می‌کاهد. در نتیجه غلظت یونی در مایع باید پایین بماند، که این شرط با حلال‌هایی دارای ثابت دی‌الکتریک پایین امکان‌پذیر است. اصولاً ثابت دی‌الکتریک از حاصل‌ضرب ثابت دی‌الکتریک نسبی و ثابت دی‌الکتریک خلاً بدست می‌آید. جدول ۲-۱ خصوصیات فیزیکی نظیر ویسکوزیته و ثابت دی‌الکتریک نسبی چند حلال را نشان می‌دهد [۲۷].

جدول ۱-۲ خصوصیات فیزیکی حلال‌های آلی [۲۷]

حلال	ویسکوزیته $(\text{cP}^1) = 10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$	ثابت دی‌الکتریک نسبی
متانول	۰,۵۵۷	۳۲,۶۳
اتانول	۱,۰۸۸۵	۲۴,۵۵
n - پروپانول	۱,۹۳۶۵	۲۰,۳۳
ایزوپروپانول	۲,۰۴۳۹	۱۹,۹۲
n - بوتانول	۲,۵۸۷۵	۱۷,۵۱
اتیلن گلیکول	۱۶,۲۶۵	۳۷,۷
استون	۰,۳۰۸۷	۲۰,۷
استیل استون	۱,۰۹	۲۵,۷

۲-۱-۲-۳ رسانایی دوغاب

فراری^۲ و همکار [۲۸] پس از یک تحقیق دقیق پیشنهاد دادند که رسانایی دوغاب یک فاکتور کلیدی است و باید در آزمایش‌های الکتروفورتیک در نظر گرفته شود. آن‌ها به این نکته اشاره کردند که اگر مقاومت الکتریکی دوغاب بالا باشد ذرات با الکترون باردار می‌شوند و پایداری دوغاب کاهش می‌یابد. آنها افزایش رسانایی دوغاب را در اثر دما و درصد پراکنده‌ساز مشاهده کردند و به وجود یک نوار باریک از محدوده‌ی رسانایی پی بردند که در آن راسب شدن شکل می‌گیرد. حدود ناحیه‌ی رسانایی مناسب برای الکتروفورتیک می‌تواند با توجه به جریان اعمالی افزایش یافته و موفقیت فرآیند را تضمین کند.

¹ CentiPoise

² Ferrari

۴-۱-۲-۲ ویسکوزیته‌ی دوغاب

در فرآیندهای ریختگی، ویسکوزیته پارامتر کنترل‌کننده‌ی اصلی است. در فرآیند الکتروفورسیک وزن جامد بسیار پایین است و ویسکوزیته نمی‌تواند برای ارزیابی میزان پراکندگی استفاده شود ولی طبق تحقیقات صورت گرفته مطلوب است که ویسکوزیته‌ی دوغاب پایین باشد [۲۵].

۵-۱-۲-۲ پتانسیل زتا

پتانسیل زتا یک تعریف علمی از قابلیت تحرک الکتریکی ذرات در یک سیستم کلوئیدی می‌باشد. از دیدگاه نظری پتانسیل زتا به عنوان اختلاف پتانسیل بین مایع واسط دوغاب و لایه‌ی ساکن سیال چسبیده به ذرات پراکنده‌ی درون دوغاب شناخته می‌شود. اهمیت پتانسیل زتا در این است که مقدار آن نشانگر میزان پایداری دوغاب است. پتانسیل زتا میزان دافعه بین ذرات باردار مشابه و مجاور هم در دوغاب را مشخص می‌کند [۲۵].

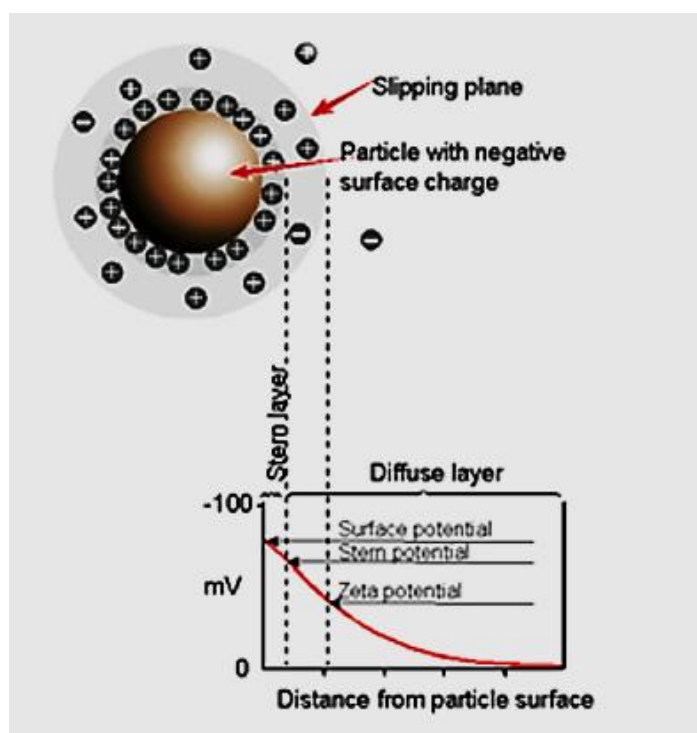
بنابراین دوغاب‌هایی با پتانسیل زتای (مثبت یا منفی) بالا از لحاظ الکتریکی پایدارند و دوغاب‌ها با پتانسیل زتای پایین تمایل به لخته‌شدن و ته‌نشینی دارند. جدول ۲-۲ میزان پتانسیل زتا را در درجات پایداری متفاوت دوغاب نشان می‌دهد.

جدول ۲-۲ رابطه‌ی پتانسیل زتا با درجات پایداری سیستم کلوئیدی

پتانسیل زتا (mV) رفتار پایداری سیستم کلوئیدی	
لخته‌شدن و انعقاد سریع	از ۰ تا ± 10
ناپایداری نخستین	از ± 10 تا ± 30
پایداری متوسط	از ± 30 تا ± 40
پایداری خوب	از ± 40 تا ± 60
پایداری عالی	بیش از ± 60

آنالیز پتانسیل زتا روشی برای تعیین بار سطحی ذرات در حلال است. ذرات دارای بار سطحی هستند که لایه‌ی نازکی از یون‌های با بار مخالف را به سطح خود جذب می‌کنند. این لایه‌ی دوگانه از یون‌ها با ذرات همزمان با پراکنده شدن آنها در حلال، حرکت می‌کنند. پتانسیل الکتریکی در مرز لایه‌ی دوگانه به عنوان پتانسیل زتای ذرات شناخته می‌شود و دارای اندازه‌ای بین $+100$ تا -100 میلی ولت است. در شکل ۲-۳ مفهوم پتانسیل زتا به صورت شماتیک نشان داده شده است.

یکی از فاکتورهای مهمی که روی پتانسیل زتا تأثیرگذار است، pH دوغاب است. بر فرض اگر دوغابی پتانسیل زتای منفی داشته باشد، با اضافه کردن ماده‌ای قلیایی به آن، پتانسیل زتای آن منفی‌تر می‌شود؛ ولی اگر اسید به آن اضافه شود، آنگاه پتانسیل زتا تا منطقه‌ی خنثی پیش می‌رود و اگر باز هم اسید اضافه شود پتانسیل زتا مقادیر مثبت می‌گیرد [۲۹-۳۱].



شکل ۲-۳ شماتیک مفهوم پتانسیل زتا [۲۹]

۲-۲-۱-۶ پایداری دوغاب

پایداری دوغاب با تمایل در اجتناب از لخته‌شدن تعریف می‌شود. دوغاب‌های پایدار چندان تمایلی به لخته‌شدن از خود نشان نمی‌دهند، به آرامی ته‌نشین می‌شوند و یک لایه‌ی چگال و بسیار چسبنده در انتهای ظرف شکل می‌دهند. بر طبق مدل‌هایی برای لایه‌نشانی الکتروفوریتیک، دوغاب باید در مجاورت

الکترودها ناپایدار باشد. این ناپایداری محلی می‌تواند بواسطه‌ی تشکیل یون‌های ناشی از تخلیه‌ی الکتریکی ذرات باشد، این یون‌ها سپس باعث لخته‌شدن دوغاب در نزدیکی سطوح الکترودها می‌شوند [۲۵].

با یافتن پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مؤثر روی دوغاب می‌توان توانایی راسب‌شدن آن را پیش‌بینی کرد. بیشتر محققان از پتانسیل زتا یا قابلیت حرکت الکتروفورتیک استفاده می‌کنند، اما اینها به تنهایی توانایی لایه‌نشانی دوغاب را تعیین نمی‌کنند.

۲-۲-۲ پارامترهای مربوط به فرآیند

۱-۲-۲-۲ تأثیر زمان لایه‌نشانی

طی مدت زمان ابتدایی انجام الکتروفورتیک، یک رابطه‌ی خطی بین جرم راسب شده و زمان وجود دارد که با افزایش زمان، نرخ راسب شدن در یک میدان الکتریکی ثابت کاهش می‌یابد [۳۲]. در الکتروفورتیک با ولتاژ ثابت این امر قابل انتظار است زیرا وقتی اختلاف پتانسیل بین الکترودها ثابت بماند، میدان الکتریکی مؤثر در الکتروفورسیس به دلیل تشکیل یک لایه‌ی عایق از ذرات سرامیکی، کاهش می‌یابد [۲۵].

۲-۲-۲-۲ ولتاژ اعمالی

طبیعتاً مقدار لایه‌نشانی با افزایش پتانسیل اعمالی افزایش می‌یابد. هرچند پودرها در میدان‌های اعمالی بالاتر می‌توانند سریعتر راسب شوند، ولی کیفیت لایه کاهش می‌یابد. به این دلیل که تشکیل لایه‌ی ذرات روی الکترودها یک امر کینتیک است، نرخ تجمع ذرات رفتار چینش آن‌ها را در پوشش‌دهی تحت تأثیر قرار می‌دهد. در میدان‌های اعمالی بالاتر، که می‌تواند باعث آشفستگی در دوغاب شود، پوشش‌دهی می‌تواند توسط جریان‌هایی در حلال دوغاب، حتی حین راسب شدنش مختل شود. به بیان دیگر ذرات بقدری سریع حرکت می‌کنند که نمی‌توانند زمان کافی پیدا کنند تا در بهترین موقعیت‌شان نشستند و یک ساختار چگال تشکیل دهند [۲۵].

۳-۲-۲-۲ غلظت جسم جامد در دوغاب

کسر حجمی جامد در دوغاب نقش مهمی در الکتروفورتیک ایفا می‌کند. در بعضی موارد، هرچند که انواع ذرات در دوغاب علامت بار سطحی یکسان دارند ولی بسته به کسر حجمی جامد در دوغاب، با

نرخ‌های متفاوتی راسب می‌شوند. اگر کسر حجمی جامد برابر باشد، پودرها در یک نرخ برابر راسب می‌شوند. اگر کسر حجمی پایین باشد پودرها با نرخ‌هایی متناسب با قابلیت حرکت الکتروفوریتیک اختصاصی‌شان راسب می‌شوند [۲۵].

۲-۲-۲-۴ رسانایی الکتروود زیرلایه

یکپارچگی و رسانایی الکتروود زیرلایه پارامتر مهمی در رابطه با کیفیت لایه‌ی راسب شده توسط الکتروفوریتیک است. در صورت استفاده از الکترودهایی با رسانایی پایین و متخلخل نظیر LSM یا NiO-YSZ نرخ راسب شدن کند می‌شود و لایه‌ی نشانده شده غیر یکپارچه است [۳۲].

۲-۲-۳ خصوصیات دوغاب الکتروفوریتیک

یک عنصر کلیدی در اکثر روش‌های کلوئیدی شکل‌دهی ذرات سرامیکی از جمله الکتروفوریتیک، دستیابی به یک دوغاب پایدار همگن و بدون کلوخه است. یک ویژگی شاخص تمام سیستم‌های کلوئیدی این است که سطح تماس بین سطح ذره و مایع دوغاب زیاد است. بنابراین نیروهای بین ذره‌ای/سطحی به شدت رفتار دوغاب را تحت تأثیر قرار می‌دهند. نیروهای بین ذره‌ای غالب در بیشتر سیستم‌های سرامیکی شامل نیروی جاذبه‌ی واندروالس، نیروی دافعه‌ی لایه‌ی دوگانه و نیروهای استریک^۱ می‌باشند. در نتیجه به منظور دستیابی به یک دوغاب پایدار، ذرات پراکنده در دوغاب باید نیروی دافعه‌ی کافی داشته باشند تا جاذبه‌ی واندروالس را جبران کنند [۱۴].

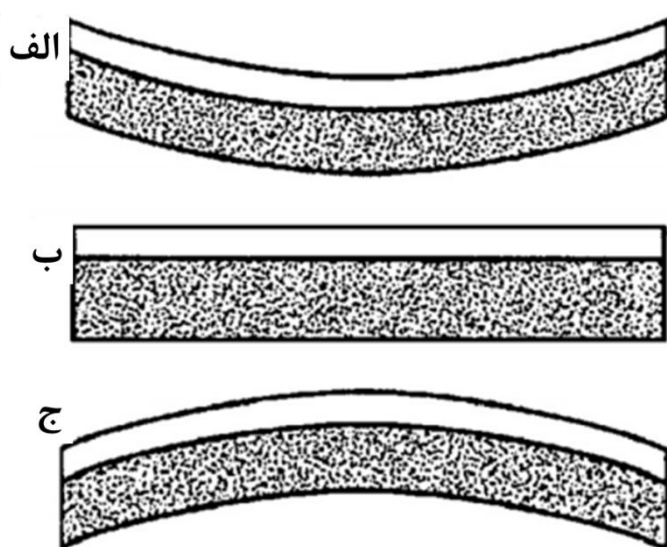
۲-۲-۴ نقش چسب‌های پلیمری در الکتروفوریتیک

چسب‌های پلیمری از افزودنی‌های رایج در فرآیندهای سرامیکی هستند. این چسب‌ها به منظور ایجاد لایه‌ی چسبنده و جلوگیری از ایجاد ترک به کار می‌روند. علاوه بر این، پلیمر جذب شده می‌تواند یک پایداری استریک در دوغاب ذرات سرامیکی ایجاد کند و ویسکوزیته‌ی دوغاب را کاهش دهد. میزان جذب پلیمر در لایه‌ی نشانده شده بستگی به غلظت پلیمر در دوغاب و فعل و انفعال ویژه‌ی پلیمر-پودر، پلیمر-حلال، پودر-حلال و پودر-پراکنده‌ساز دارد. جذب پلیمر روی ذرات سرامیکی در حلال ضعیف می‌تواند باعث لخته‌های متصل به هم شود [۲۵].

¹ Steric

۵-۲ خشک کردن لایه‌ی راسب شده

لایه‌نشانی سرامیک یا دیگر پودرها بر روی فلز (یا یک زیرلایه‌ی رسانا) توسط الکتروفورسیک بسیار ساده است. اما مهمترین فاکتور این است که چگونه از ترک خوردن این پوشش در طی خشک کردن و تفجوشی جلوگیری کرد. در حین خشک شدن و تفجوشی، بسته به ویژگی‌های ماده و ترکیب آن، انقباض پوشش می‌تواند بسیار متفاوت با زیرلایه باشد. در نتیجه تنش‌های کششی - فشاری ایجاد شده و با شروع و گسترش ترک آزاد می‌شوند.



شکل ۴-۲ شماتیک حالت‌های احتمالی مختلف پوشش ناشی از خشک یا تفجوشی شدن

پیشامدهای متفاوتی ممکن است حین خشک شدن رخ دهد؛ پوشش بیشتر از زیرلایه منقبض شود و در نتیجه تحت کشش قرار گیرد که موجب ایجاد خلل و فرج در آن، هنگام تفجوشی شدن می‌شود (شکل ۴-۲-الف)؛ زیرلایه بیشتر از فیلم پوششی منقبض شود و فیلم تحت فشار قرار بگیرد (شکل ۴-۲-ج)؛ پوشش و زیرلایه انقباض یکسان داشته باشند که موجب تشکیل لایه‌ای تخت پس از تفجوشی شدن در کوره می‌شود (شکل ۴-۲-ب). وقتی یک پوشش یا جسم تر وارد مرحله خشک شدن شود، فاز مایع آن تحت تأثیر نیروهای موئینگی شروع به خروج از حفره‌های سطح پوشش می‌کند که شروع تنش‌ها را موجب می‌شود. می‌توان با کاهش تنش‌های موئینگی از طریق استفاده از یک حلال با تنش سطحی پایین یا با جلوگیری از ساختارهای خلل و فرجی در پوشش از ترک خوردگی اجتناب کرد [۲۵].

علاوه بر این، خشک کردن آرام و کنترل شده از طریق به کارگیری فشار بخار حلال می تواند در کنترل تنش های موئینگی مؤثر باشد. برای جلوگیری از ترک خوردگی هنگام تفجوشی ، بهتر است از زیرلایه ای که هنگام تفجوشی منقبض می شود استفاده کرد یا از افزودنی های پلیمری قابل حل در دوغاب بهره برد.

فصل ۳ روش آزمایشگاهی

در این فصل به توضیح روش آزمایشگاهی به کار رفته در این تحقیق، معرفی مواد اولیه مورد نیاز برای انجام آزمایش و شرایط و مراحل متفاوت روش می‌پردازیم.

۳-۱ مواد اولیه، ساخت دوغاب و شیوهی انجام آزمایش

همانطور که در گذشته بیان شد، هدف این پروژه ساخت الکترولیت لوله‌ای پیل سوختی اکسید جامدی است. زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا (YSZ) مشهورترین ماده برای استفاده در الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد است به این دلیل که ترکیبی از ویژگی‌های خاص نظیر پایداری شیمیایی و حرارتی و رسانایی یونی بالا در شرایط مختلف را دارا می‌باشد. در آزمایش‌ها از سه نوع پودر 3mol% YSZ، 5mol% YSZ و 8mol% YSZ استفاده شده است. پودر 3YSZ و 8YSZ از شرکت توسو^۱ ژاپن و پودر 5YSZ چینی است. پودر 3YSZ استحکام و پودر 8YSZ رسانایی بهتری دارند. برای ساخت دوغاب الکتروفورتیک علاوه بر پودرهای فوق از ۴-هیدروکسی بنزویک اسید^۲ (Merck، آلمان) به عنوان پراکنده‌ساز و پلی‌وینیل بوتیرال^۳ به عنوان چسب (چسب) و ایزوپروپانول^۴ (Merck، آلمان) به عنوان حلال استفاده شده است.

جداول ۳-۱، ۳-۲ و ۳-۳ خصوصیات بعضی از این مواد را نشان می‌دهند.

¹ Tosoh

² 4-Hydroxybenzoic Acid

³ Poly Vinyl Butyral (PVB)

⁴ Isopropanol

جدول ۱-۳ خصوصیات مکانیکی پودرهای زیرکونیای پایدار شده [۳۳]

8YSZ 3YSZ		خصوصیات
پودر	پودر	شکل ظاهری
۷±۲	۱۶±۳	مساحت سطح ویژه (m ² /g)
۵,۹	۶,۰۵	چگالی (g/cm ³)
۱۲۵۰	۱۲۵۰	عدد سختی (HV10)
۳۰۰	۱۲۰۰	استحکام خمشی در دمای اتاق (MPa)

جدول ۲-۳ خصوصیات ایزوپروپانول [۳۴]

مایع بی‌رنگ	شکل ظاهری
۰,۷۸۶ g/cm ³ (۲۰° C)	چگالی
-۸۹°C	دمای ذوب
۸۲,۶°C	دمای جوش
۶۰,۱۰ g/mol	جرم مولی

جدول ۳-۳ خصوصیات ۴-هیدروکسی بنزویک اسید [۳۵]

شکل ظاهری	بلور سفید
چگالی	۱,۴۶ g/cm ³
دمای ذوب	۲۱۴,۵°C
قدرت اسیدی	۴,۵۴ (pKa)
جرم مولی	۱۳۸,۱۲۱ g/mol

به منظور بررسی اثر چسب روی ترک خوردگی و پیوستگی لایه‌ی راسب شده بعضی نمونه‌ها با دوغابی فاقد PVB ساخته می‌شوند. درصد وزنی هر یک از اجزای دوغاب در جدول ۳-۴ آورده شده است.

جدول ۳-۴ درصد وزنی اجزای دوغاب

نوع دوغاب	ایزوپروپانول (ml)	پودر YSZ (g)	۴-هیدروکسی بنزویک اسید (g)	پلی‌وینیل بوتیرال (g)
الف : دارای چسب	۲۵	۴	۱,۲۵ - (۳۱,۲۵ wt%)*	۰,۲ - (۵ wt%)*
ب : فاقد چسب	۲۵	۴	۱,۲۵ - (۳۱,۲۵ wt%)*	-

* بر اساس وزن پودر

پس از توزین هر جزء، ابتدا اسید را در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری به ایزوپروپانول اضافه کرده و روی همزن مغناطیسی Dragon Lab (شکل ۳-۱، الف) به مدت ۲۰ دقیقه هم می‌خورد، سپس پودر زیرکونیا را اضافه کرده و ۴۰ دقیقه‌ی دیگر هم زده می‌شود.

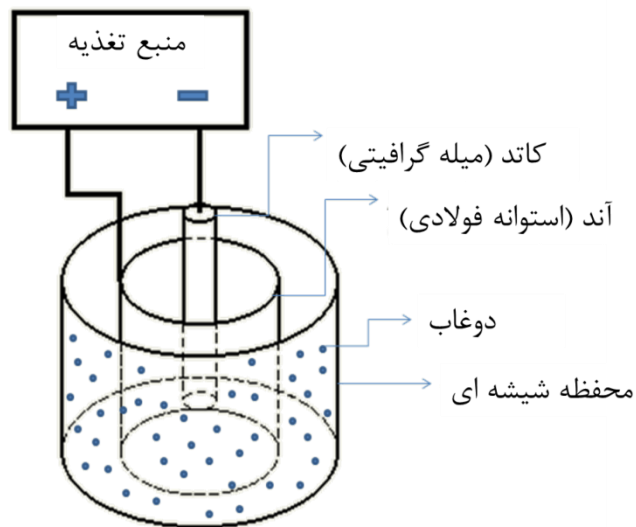


شکل ۱-۳ تعدادی از تجهیزات مورد استفاده؛ الف: همزن مغناطیسی، ب: دستگاه اولتراسونیک، ج: منبع تغذیه

در صورت اضافه کردن چسب در دوغاب، مخلوط ۳۰ دقیقه بیشتر هم می خورد. پس از این، دوغاب را به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک Alex Machine (شکل ۱-۳، ب) قرار داده تا کلوخه‌های ریز آن نیز شکسته شوند و یک دوغاب یک‌دست و پایدار ایجاد شود. غلظت پودر در این دوغاب ۱۶۰ گرم بر لیتر است که تا کنون در تحقیقات صورت گرفته در این زمینه، همچنین درصد بالایی از غلظت مشاهده نشده است.

برای انجام لایه‌نشانی الکتروفورتیک نیاز به یک سلول EPD متشکل از آند، کاتد، محفظه‌ی دوغاب، منبع تغذیه (شکل ۱-۳، ج) مستقیم و سیم‌های رابط داریم. از آنجایی که هدف پروژه ساخت الکتrolیت به صورت لوله‌ای است، از میله‌های گرافیتی به قطرهای ۲، ۳ و ۳٫۷۵ میلی‌متر به عنوان کاتد استفاده شده است. میله‌های گرافیتی باید قابلیت سوختن بدون بر جا گذاشتن اثر ناخالصی داشته باشند. این میله‌ها از شرکت توس مشهد و پس از آزمون و خطاهای متعدد در استفاده از گرافیت‌های متفاوت از جمله گرافیت باتری با قطرهای ۲ و ۴ میلی‌متر، مغز مداد با قطرهای ۰٫۷ و ۲ میلی‌متر، گرافیت طراحی با قطرهای ۵٫۵ و ۷ میلی‌متر و الکترودهای جوشکاری گرافیتی به قطر ۴ میلی‌متر که پس از سوختن در کوره از خود ناخالصی‌های زیادی از جمله مس و خاک رس باقی می‌گذاشتند، انتخاب شدند.

طول متوسط گرافیت‌های خالص ۱۸ میلی‌متر است. برای آند از ورقه‌ای از جنس فولاد زنگ‌نزن که به صورت استوانه‌ای به قطر ۳۰ میلی‌متر شکل گرفته، استفاده شد. برای محفظه‌ی دوغاب نیز از همان بشری که در آن دوغاب آماده شد، استفاده گردید. شماتیک سلول الکتروفوریتیک در شکل ۲-۳ آورده شده است.



شکل ۲-۳ شماتیک سلول الکتروفوریتیک

الکتروفوریتیک ذرات سرامیکی تحت ولتاژهای اعمالی متعدد و زمان‌های متفاوت بر روی کاتد گرافیتی که در مرکز آند استوانه‌ای جای گرفته است و هر دو در دوغاب فرو رفته‌اند، انجام شد. بر این اساس زمان و ولتاژ ایده‌آل برای شرایط متفاوت دوغاب و قطرهای مختلف کاتد بدست آمد.

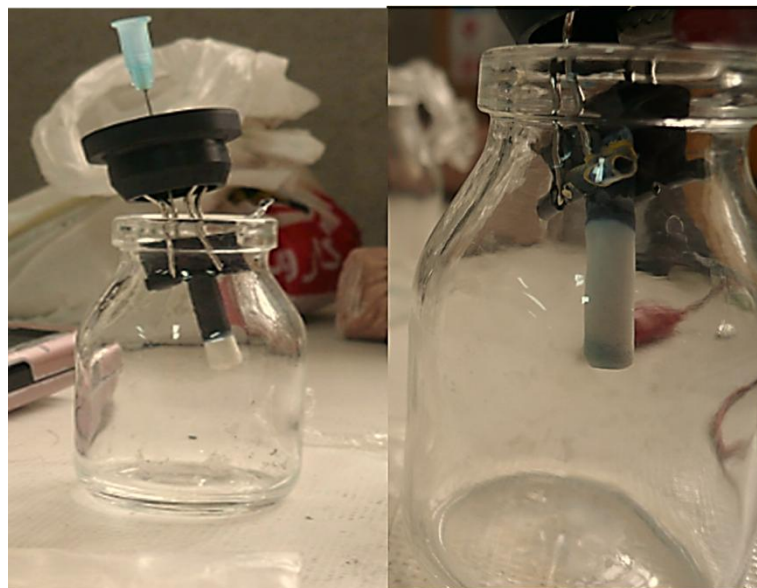
۲-۳ خشک کردن

یکی از چالش‌های روش الکتروفوریتیک، خشک کردن لایه‌ی راسب شده است، به گونه‌ای که از ایجاد ترک و شکاف در نمونه هنگام خشک شدن جلوگیری شود (شکل ۳-۳). در بعضی شرایط پیشنهاد می‌شود تا نمونه‌ها پس از لایه‌نشانی در محیط‌های خاصی به آرامی خشک شوند تا خارج شدن فاز مایع ناشی از نیروهای موئینگی از فیلم پوششی تأثیر مخرب در کیفیت پوشش باقی نگذارد، به عنوان

مثال کاپرونی و همکاران [۲۴] محیط پتاسیم کلراید را برای خشک کردن پیشنهاد دادند. ما به عنوان آزمایش، محیطی از بخار ایزوپروپانول را برای خشک کردن نمونه‌ها انتخاب کردیم (شکل ۳-۴). طبق مشاهدات در این محیط خشک شدن نمونه‌ها گاهی تا ۲۰ ساعت نیز طول کشیده است و سطح‌شان پس از خشک شدن تغییر رنگ محسوس داشته و همچنان تعدادی ترک روی آنها مشاهده شد.



شکل ۳-۳ نمونه‌های ترک خورده حین خشک شدن



شکل ۳-۴ نحوه‌ی خشک کردن نمونه‌ها در محیط ایزوپروپانول

بنابراین ترجیح داده شد تا خشک شدن در همان محفظه‌ی الکتروفورتیک و بیرون از دوغاب انجام شود. طول مدت خشک شدن در این حالت بسته به شرایط مختلف دوغاب ۱۰ تا ۲۰ دقیقه طول می‌کشد.

۳-۳ پخت و تفجوشی

پس از خشک شدن کامل نمونه‌ها باید به طریقی گرافیت را از آن جدا کرد. به همین منظور نمونه‌ها را یک مرحله در کوره‌ای که در شکل ۳-۵ نشان داده شده است، در دمای 900°C و به مدت دو ساعت قرار داده تا گرافیت آن به طور کامل بسوزد و اثری از آن باقی نماند. در نمونه‌هایی که دارای چسب هستند ابتدا یک مرحله تا دمای 450°C و به مدت دو ساعت در کوره نگه داشته تا چسب از آن خارج شود و سپس مجدداً در دمای 900°C و به مدت دو ساعت در کوره قرار داده تا گرافیت بسوزد. سرعت گرم شدن در تمامی این حالت‌ها 111°C در ساعت است. سرد شدن نیز به آرامی در محیط کوره‌ی بسته پس از خاموش کردن آن صورت می‌گیرد.



شکل ۳-۵ کوره (paragon industries, L.P.)

نمونه‌هایی که پس از سوختن گرافیت از کوره خارج می‌شوند، شکل لوله‌ای خود را حفظ می‌کنند ولی بسیار نرم بوده و با ضربه‌ای کوچک از هم می‌پاشند. این نمونه‌ها برای افزایش استحکام و دانسیته به یک مرحله تفجوشی نیاز دارند. تفجوشی در کوره‌ی دیگری (شکل ۳-۶) در دماهای 1350°C ، 1450°C و 1550°C انجام شد.



شکل ۳-۶ کوره (Azar Furnaces, Molybdenum Disilicide)

۴-۳ آماده‌سازی نمونه برای انجام آزمون‌ها

به منظور انجام بعضی از آزمون‌ها روی نمونه‌ها از قبیل آزمون اندازه‌گیری سختی باید سطوحی صیقلی داشته باشند و آنها را در موقعیتی کاملاً ثابت نگه داشت. یکی از راه‌های ثابت کردن نمونه‌ها مانت^۱ کردن است. مانت کردن از طریق ثابت کردن نمونه در ماده‌ای پلیمری انجام می‌شود. شیوه‌ی مانت به کار رفته در این پروژه، مانت سرد است. مانت سرد در مواردی که ماده‌ی مانت شونده دمای ذوب پایین داشته یا برای مانت پرسی گرم، شکننده باشد استفاده می‌شود. پلیمر مانت سرد از مخلوط دو جز، یک نوع رزین^۲ و یک نوع هاردنر^۳ تشکیل می‌شود. این دو جز با نسبت وزنی رزین به هاردنر، ۱ به ۰,۴۵ توزین شده و در ظرف‌های جداگانه و روی هیتر^۴ به مدت ۲۰ دقیقه و در دمای ۵۰°C حرارت داده می‌شوند. حرارت دادن باعث می‌شود تا هنگام مخلوط کردن، دو جز به راحتی با هم ترکیب شوند. پس از ترکیب کردن، مدت حداقل دو دقیقه مرتباً هم می‌زنیم، سپس مخلوط را در قالب‌هایی که از قبل با گریس چرب کرده و نمونه‌ها را در مرکز آنها قرار داده‌ایم، می‌ریزیم. بسته به حرارت مخلوط و مدت هم‌زدن، بین یک تا ۱۰ ساعت طول می‌کشد تا رزین کاملاً سفت شود. پس از سفت

¹ Mounting

² Resin

³ Hardener

⁴ Heater

شدن، آنها را از قالب مانته خارج کرده و سمباده می‌زنیم. سمباده با ورقه‌های سمباده با گرید ۱۲۰، ۴۰۰ و ۸۰۰ به ترتیب انجام می‌شود. سپس نمونه‌ها را با دستگاه پولیش می‌کنیم (شکل ۳-۷). پولیش در دو مرحله انجام می‌شود، یک مرحله پولیش با خمیر ۳-۴ میکرون و مرحله‌ی بعدی با خمیر ۰.۵-۱ میکرون انجام می‌شود تا سطح نمونه کاملاً صیقلی و آینه‌ای شود. اکنون این نمونه‌ها آماده برای انجام آزمون‌هایی نظیر میکرو سختی و اندازه‌گیری استحکام نانوفورفتگی^۱ می‌باشند.



شکل ۳-۷ دستگاه پولیش (METCO)

۳-۵ روش انجام آزمون پتانسیل زتا

برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا ابتدا دو دوغاب مجزا مطابق جدول ۳-۴ تهیه می‌شود. هدف علاوه بر اندازه‌گیری پتانسیل زتای آنها، مقایسه‌ی این مقادیر و بررسی تأثیر چسب روی آن است. آزمایش روی مقدار ۱۵ cc از هر کدام از دوغاب‌ها توسط دستگاه Malvern USA در پژوهشگاه مواد و انرژی صورت گرفت. بر روی هر کدام از نمونه‌ها، سه سری آزمایش انجام می‌شود و در هر سری شش اندازه‌گیری

^۱ Nanoindentation

صورت می‌گیرد؛ یعنی در مجموع برای هر نمونه ۱۸ داده فراهم می‌شود ولی در هر گروه داده‌های ناسازگار از محاسبه حذف می‌شوند.

۳-۶ اندازه‌گیری وزن لایه‌نشانی

وزن لایه‌ی راسب شده در واحد سطح الکتروود زیرلایه (w) در فرآیند الکتروفوریتیک توسط رابطه‌ی هاماکر که در معادله‌ی (۳-۱) نشان داده شده است، اندازه‌گیری می‌شود [۲۵].

$$w = (2/3)C\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta\eta^{-1}EL^{-1}t \quad \text{معادله (۳-۱)}$$

در این معادله C بیانگر غلظت دوغاب، ε_0 ثابت دی‌الکتریک خلأ، ε_r ثابت دی‌الکتریک حلال، ζ پتانسیل زتای ذرات، η ویسکوزیته‌ی حلال، E پتانسیل اعمالی، L فاصله‌ی بین الکتروودها و t مدت زمان لایه‌نشانی هستند.

از این رابطه برای بدست آوردن وزن لایه‌نشانی در دو زمان متفاوت به منظور بررسی اثر زمان بر میزان لایه‌نشانی استفاده شد.

۳-۷ آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

آنالیز فاز نمونه‌های تف‌جوشی شده توسط دستگاه پراش اشعه‌ی ایکس ($\text{Cu K}\alpha 1 = 1.5406 \text{ \AA}$) دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد. اندازه‌گیری XRD در زاویه‌ی 2θ در رنج 20° - 90° صورت گرفت [۳۶].

۳-۸ اندازه‌گیری میکروسختی

برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها از دستگاه میکروسختی سنج ویکرز Koopa Pazhoohesh موجود در آزمایشگاه استفاده شد (شکل ۳-۸). این دستگاه شامل سه اسکوپ نوری و یک فروشونده‌ی ویکرز می‌باشد که به یک PC متصل است و خروجی را نمایش می‌دهد.

¹ X-Ray Powder Diffraction (XRD)

قبل از اندازه‌گیری سختی، تمامی نمونه‌های تفجوشی شده‌ی موجود را مانت کرده، سپس این نمونه‌های مانت شده را سمباده زده و پولیش می‌کنیم. طبق تست‌های صورت گرفته تقریباً تمامی نمونه‌ها نیروی فروشوندگی ۴۰۰-۵۰۰ گرم را تحمل می‌کنند، هرچند این نیرو در بعضی نمونه‌ها باعث ایجاد ترک‌های ریز شد؛ بنابراین نیروی فروشونده به ۳۰۰ گرم تقلیل یافت. بر روی هر نمونه ۳ تا ۵ بار تست ویکرز انجام شد.



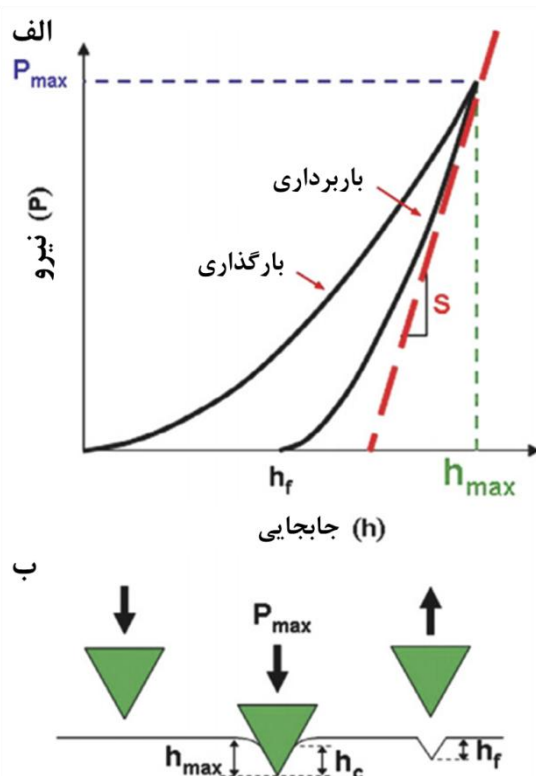
شکل ۳-۸ دستگاه سختی‌سنج ویکرز

۳-۹ آزمون نانوفرورفتگی^۱

هدف اکثر تست‌های نانوفرورفتگی استخراج مدول الاستیک و سختی نمونه از منحنی نیرو-جابجایی است. در این تست اندازه‌ی اثر فروشونده‌ی باقی‌مانده غالباً در حد چند میکرون است که اندازه‌گیری مستقیم آن را از طریق روش‌های اپتیکی دشوار می‌سازد. بنابراین عمق نفوذ در سطح نمونه هنگام اعمال بار به فروشونده اندازه‌گیری می‌شود. نیرو در این نوع تست از یک میکرونیوتن تا صد میلی‌نیوتن می‌تواند متغیر باشد [۳۷].

^۱ Nanoindentation

در طی تست، نیرو و جابجایی به طور پیوسته اندازه‌گیری می‌شوند و منحنی نیرو-جابجایی آن برای فرآیند بارگذاری و باربرداری ترسیم می‌شود (شکل ۳-۹، الف). عکس‌العمل بین نوک فروشونده و نمونه طی پروسه‌ی فروشوندگی در شکل ۳-۹ ب، نشان داده شده است. سفتی یا سفتی نقطه‌ی تماس (S) با شیب ابتدای منحنی باربرداری نشان داده می‌شود [۳۸].



شکل ۳-۹ طرح شماتیک از، الف: یک نمونه منحنی نیرو-جابجایی تست نانوفرورفتگی، ب: عکس‌العمل بین نوک فروشونده و نمونه در طی نانوفرورفتگی (P_{max} = حداکثر نیروی اعمالی، h_{max} = حداکثر عمق نفوذ، h_c = عمق تماس، h_f = عمق نهایی و S = سفتی باربرداری) [۳۸]

برای انجام این تست روی نمونه‌های تفجوشی شده‌ی فاقد چسب، باید مانند مرحله‌ی آماده‌سازی برای تست میکروسختی، ابتدا آنها را مانت و پولیش کرد. تست روی نمونه‌ها در دانشگاه علم و صنعت با استفاده از یک سیستم (TriboScope (Hysitron Inc. USA که در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده و دارای فروشونده از نوع برکوویچ^۱ است، انجام شد. این سیستم به یک AFM^۲ (NanoScope E, Digital Instruments, USA) متصل است که برای تفسیر تصاویر توپوگرافی سطح نمونه به‌کار می‌رود. با استفاده از نرم‌افزار NanoScopeIII می‌توان پارامترهای مختلفی از روی این تصاویر از

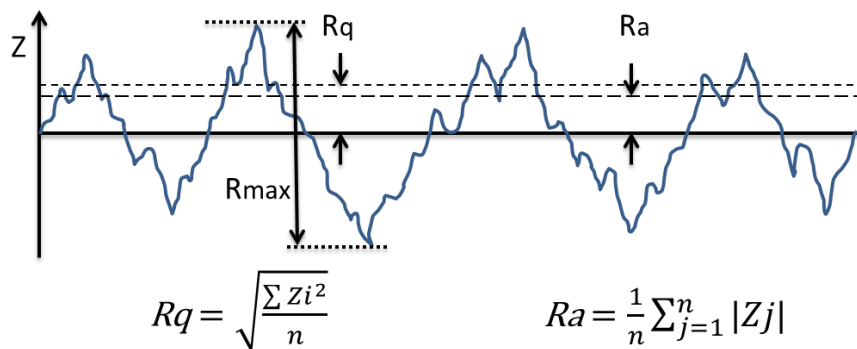
^۱Berkovich

^۲Atomic Force Microscopy

جمله تحلیل مقاطع، عمق ناهمواری‌ها، اندازه‌ی دانه، خوردگی و اتساع و زبری سطح را تفسیر کرد. در بررسی زبری سطح، سه پارامتر مهم یعنی R_a ، R_{max} و $RMS(R_q)$ اندازه‌گیری می‌شوند. طبق تعریف نرم‌افزار، R_a میانگین قدرمطلق ارتفاعات سطح از یک صفحه‌ی وسط است. R_{max} بیشترین فاصله‌ی عمودی بین بالاترین و پایین‌ترین نقاط در تصویر و $RMS(R_q)$ جذر میانگین مجذور ارتفاعات از یک صفحه‌ی وسط می‌باشد. شکل ۳-۱۱ این سه مفهوم زبری سطح را به صورت شماتیک همراه با فرمول نشان می‌دهد.

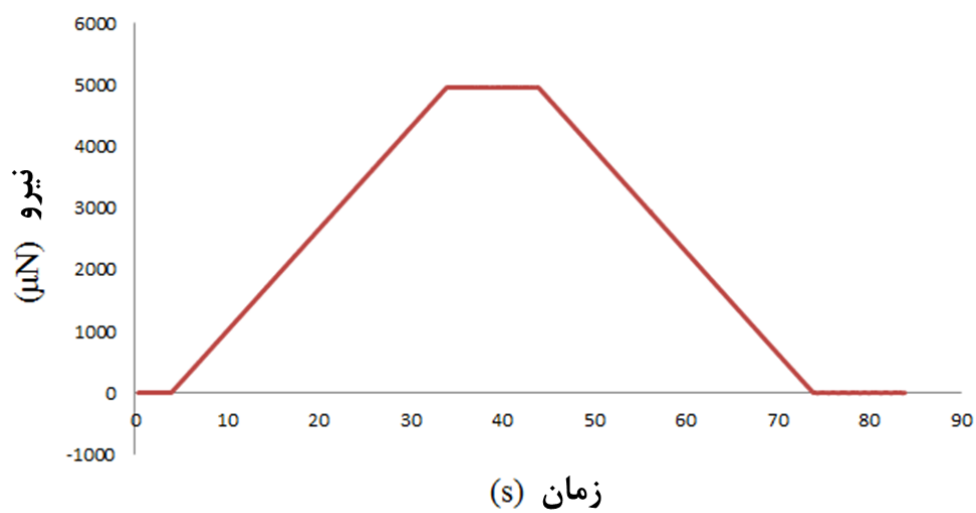


شکل ۳-۱۰ سیستم Triboscope (Hysitron Inc. USA) برای انجام تست نانوفرو رفتگی



شکل ۳-۱۱ شماتیک مفهوم زبری سطح R_a ، R_{max} ، RMS

در طی این آزمون، یک تابع بارگذاری-باربرداری با حداکثر نیروی ۵۰۰۰ میکرونیوتن مطابق شکل ۳-۳-۱۲ اعمال شد. نیروی ماکزیمم در طی ۳۰ ثانیه اعمال و در طی ۳۰ ثانیه برداشته شد و در بین این دو سیکل، ۱۰ ثانیه زمان نگهداری نیرو بوده است. بر روی هر نمونه پنج بار عمل فرسودگی در نقاط مختلف انجام شد.



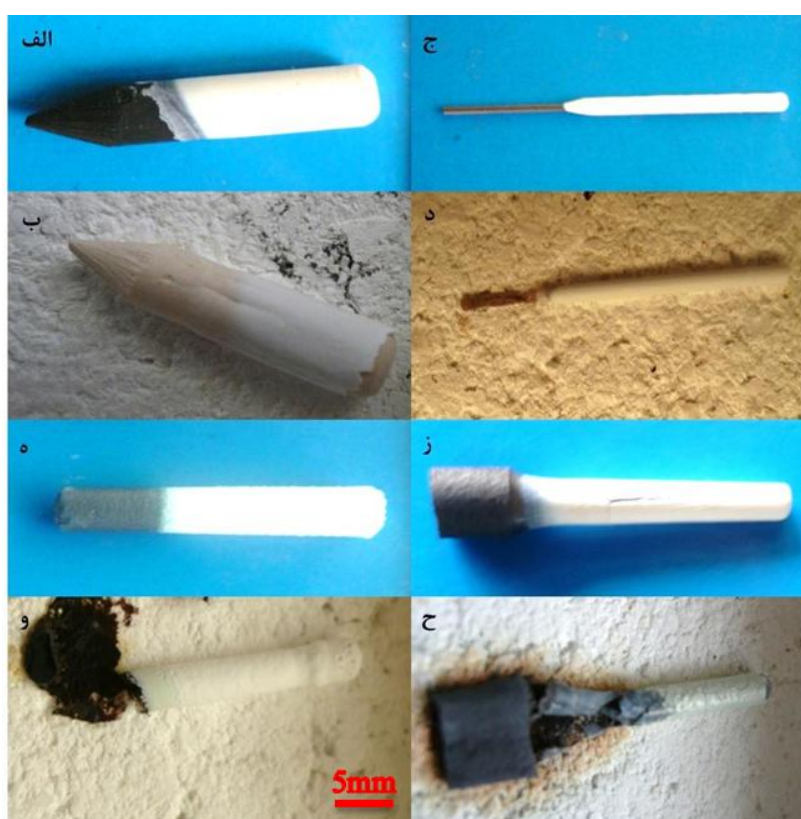
شکل ۳-۱۲ نمودار تابع بارگذاری-باربرداری تست Nanoindentation

فصل ۴ نتایج و بحث

در این بخش به بررسی انواع آنالیزهای صورت گرفته روی نمونه‌ها می‌پردازیم. این آنالیزها شامل بررسی شرایط ظاهری و تفجوشی مناسب نمونه‌ها، اندازه‌گیری پتانسیل زتای دوغاب، وزن لایه‌نشانی، میکروسختی نمونه‌ها و بررسی نتایج XRD و SEM آنها می‌شوند.

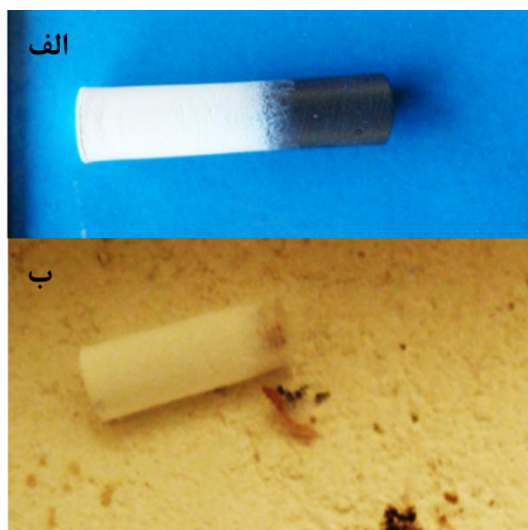
۱-۴ شرایط گرافیت‌های مختلف پس از سوختن در کوره

شکل ۱-۴ نمونه‌هایی از کاتدهای گرافیتی مردودی را پس از لایه‌نشانی و پخت در کوره به منظور سوزاندن گرافیت نشان می‌دهد. در این شکل، گرافیت طراحی (شکل ۱-۴ الف ، ب) بعد از پخت در کوره ناخالصی سفت و مستحکمی مشابه چوب، نوک اتود (شکل ۱-۴ ج ، د) پس از کوره ناخالصی به شکل خاک رس، الکتروود جوشکاری (شکل ۱-۴ ه ، و) ناخالصی مسی از خود بر جا گذاشتند، و ظاهراً پخت در کوره تأثیر چندانی در سوزاندن گرافیت باتری (شکل ۱-۴ ز ، ح) نداشته است.



شکل ۱-۴ گرافیت‌های اولیه مورد استفاده به عنوان کاتد؛ (الف،ب): گرافیت طراحی، (ج،د): نوک اتود، (ه،و): الکتروود جوشکاری، (ز،ح): گرافیت باتری

شکل ۴-۲ نمونه‌ای از گرافیت خالص را پس از لایه‌نشانی و سوزاندن گرافیت در کوره نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است گرافیت به صورت کامل و بدون باقی‌گذاشتن اثری از ناخالصی سوخته است و لوله‌ای توخالی و یکنواخت بر جا مانده است.



شکل ۴-۲ نمونه‌ی گرافیت خالص؛ الف: پس از لایه‌نشانی، ب: پس از سوزاندن گرافیت

۴-۲ شرایط ایده‌آل زمان و ولتاژ

این شرایط ایده‌آل که در جداول ۴-۱ و ۴-۲ نشان داده شده‌اند، بر اساس عدم ترک خوردگی لایه‌ی راسب شده پس از خشک شدن و همچنین سطح صاف و یکنواخت و ضخامت مناسب پوشش تعیین شده‌اند.

بر اساس این جداول و کیفیت پوشش‌ها می‌توان نتیجه گرفت که افزایش ولتاژ باعث افزایش تحرک ذرات شده بنابراین کاهش چسبندگی و دانسیته ذرات رخ می‌دهد و پوششی خشن و دارای ترک ایجاد می‌شود. از طرفی کاهش ولتاژ و زمان باعث کاهش بازدهی و کندی پوشش‌دهی می‌شود و پوششی نایکنواخت ایجاد می‌کنند. بنابراین باید شرایط بهینه از لحاظ ولتاژ و زمان را برای انجام الکتروفوریتیک بدست آورد.

همچنین در قطرهای کم به دلیل کاهش سطح دانسیته‌ی جریان افزایش می‌یابد در نتیجه در ولتاژهای پایین نتیجه‌ی بهتری می‌دهند. با افزایش قطر الکتروده، سطح افزایش می‌یابد و تنش‌های باقیمانده روی سطح نیز زیاد می‌شود.

جدول ۱-۴ شرایط ولتاژ و زمان ایده‌آل برای قطره‌های کاتد و دوغاب‌های مختلف فاقد PVB

V-t قطر الکترود و نوع دوغاب	V = 80V, t = 1min	V = 80V, t = 2min	V = 50V, t = 1min	V = 40V, t = 1min	V = 30V, t = 1min	V = 30V, t = 2min	V = 20V, t = 1min	V = 20V, t = 1.5min
	D = 2mm, 3,8y(25-75)%	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>
D = 2mm, 8y	-	-	-	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-
D = 2mm, 5y	-	-	-	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-
D = 2mm, 3y	-	-	-	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-
D = 3mm, 3,8y(50-50)%	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-
D = 3mm, 3y	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-	-
D = 3.75mm, 3,8y(75-25)%	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-	-
D = 3.75mm, 3,8y(25-75)%	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-	-
D = 3.75mm, 8y	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
D = 3.75mm, 3y	-	-	-	-	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>
D = 3.75mm, 5y	-	-	-	-	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>

 نمونه‌ی ناسالم نمونه‌ی سالم

جدول ۲-۴ شرایط ولتاژ و زمان ایده‌آل برای قطرهای کاتد و دوغاب‌های مختلف دارای PVB

V-t قطر الکترود و نوع دوغاب	V = 80V, t = 1min	V = 80V, t = 2min	V = 40V, t = 2min
	D = 2mm, 8y	<input checked="" type="checkbox"/>	-
D = 2mm, 5y	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-
D = 2mm, 3y	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-
D = 3.75mm, 3,8y(75-25)%	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>
D = 3.75mm, 8y	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-
D = 3.75mm, 5y	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-
D = 3.75mm, 3y	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

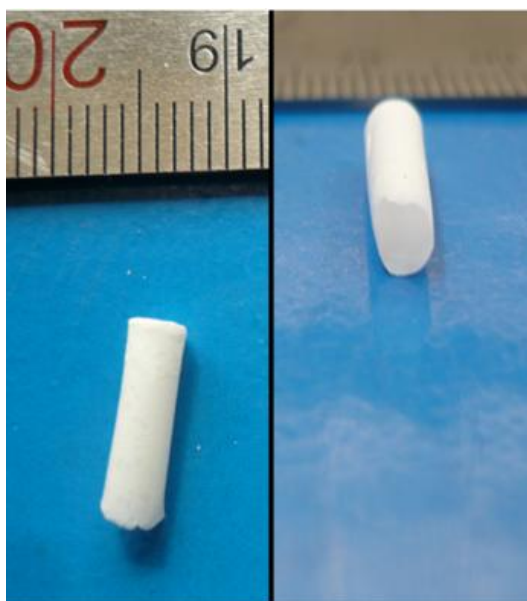
طبق جدول ۲-۴ وجود چسب در دوغاب باعث کاهش پتانسیل زتا و قابلیت تحرک ذرات می‌شود بنابراین برای پوشش‌دهی مناسب باید ولتاژ زیاد شود.

۳-۴ شرایط تف‌جوشی

همانطور که در بخش ۳-۳ اشاره گردید، تف‌جوشی نمونه‌ها در دماهای ۱۳۵۰، ۱۴۵۰ و ۱۵۵۰ °C و در اتمسفر هوا انجام گردید. تنها در دمای ۱۳۵۰ °C بود که نمونه‌ها اعوجاج، ترک خوردگی و تغییر رنگ پس از تف‌جوشی را از خود نشان ندادند، بنابراین به عنوان دمای تف‌جوشی انتخاب شد. شکل ۳-۴ نمونه‌هایی که در دماهایی بالا تف‌جوشی شده‌اند را نشان می‌دهد، همانطور که مشخص است ترک خوردگی، تغییر رنگ به زرد در بعضی نواحی ناشی از "شیشه‌ای شدن" و شکست در نمونه‌ها دیده می‌شود. در پدیده‌ی شیشه‌ای شدن به دلیل درشت شدن دانه‌ها ناشی از تف‌جوشی بیش از حد، این تغییر رنگ رخ می‌دهد.



شکل ۳-۴ نمونه‌های آسیب دیده ناشی از دمای بالای تفجوشی



شکل ۴-۴ نمونه‌های سالم پس از تفجوشی در دمای مناسب

شکل ۴-۴ نمونه‌ای که در دمای 135°C تفجوشی شده است را نشان می‌دهد، سطوح کاملاً یکدست و صاف باقی ماندند و تغییر رنگ و ترک خوردگی رخ نداد، با توجه به ظاهر نمونه‌ها که شفاف شده‌اند می‌توان نتیجه گرفت که به دانسیته‌ی بالا رسیده‌اند.

۴-۴ نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا

همانطور که در بخش ۲-۲-۱-۵ اشاره شد، یکی از فاکتورهای مهمی که روی پتانسیل زتا تأثیرگذار است، pH دوغاب است. میزان pH دوغاب مورد استفاده در این پروژه توسط دستگاه AZ[®] تایوان "۵" اندازه‌گیری شده است که محیطی اسیدی را نشان می‌دهد، بنابراین انتظار داریم تا پتانسیل زتای دوغاب مقادیر مثبتی را نشان دهد [۲۹-۳۱]. پتانسیل زتا مطابق بخش ۳-۵ اندازه‌گیری شد.

جدول ۳-۴ مقادیر متوسط پتانسیل زتا و قابلیت تحرک الکتروفوریتیک

دوغاب	پتانسیل زتای میانگین (mV)	قابلیت تحرک الکتروفوریتیک میانگین ($m^2s^{-1}V^{-1}$)
الف-دارای چسب	+۴۰.۱	۰.۳۰۷
ب-فاقد چسب	+۴۱.۴	۰.۳۱۸

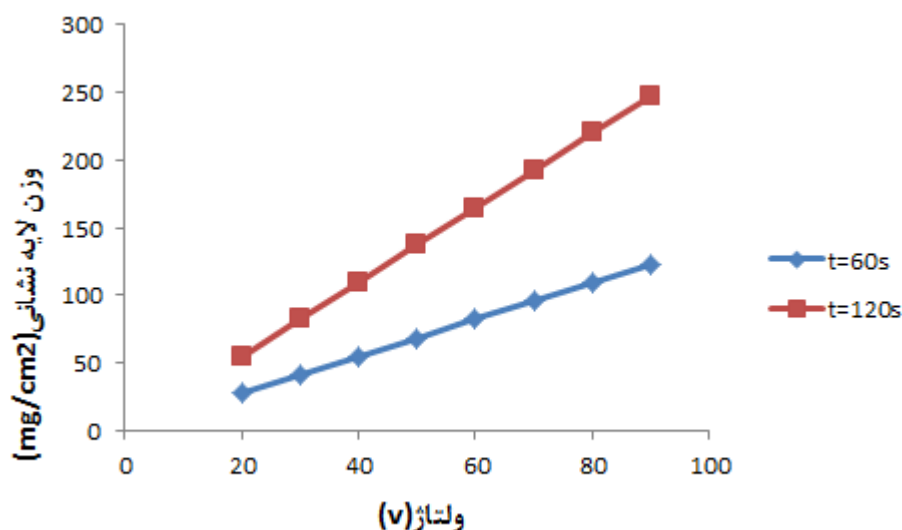
مطابق داده‌های جدول ۳-۴، مقادیر پتانسیل زتا مثبت است که با اسیدی بودن محیط و پوشش روی قطب منفی تطابق دارد، زیرا علامت مثبت یا منفی پتانسیل زتا مطابق با بار سطحی ذرات است. هر دو نمونه پتانسیل بالای ۴۰ دارند که مطابق جدول ۲-۲ نشان از پایداری خوب و قابل قبول دوغاب است. همچنین مشاهده شد دوغاب "الف" که دارای چسب بوده است، پتانسیل زتای کمتری نسبت به دوغاب دیگر دارد؛ از آنجایی که سرعت پوشش‌دهی ذرات در دوغاب متناسب با میزان بار روی سطوح است و به عنوان قابلیت تحرک الکتروفوریتیک شناخته می‌شود، در نتیجه می‌توان برداشت کرد که ذرات در دوغاب "الف" قابلیت تحرک کمتری دارند که این امر پوشش ضعیف‌تر این دوغاب در شرایط مشابه نسبت به دوغاب "ب" را توجیه می‌کند.

۵-۴ نتایج اندازه‌گیری وزن لایه‌نشانی

مقادیر پارامترهای ثابت معادله (۳-۱) در جدول ۴-۴ آمده است [۳۴].

جدول ۴-۴ مقادیر پارامترهای ثابت معادله (۱-۳)

C (g/l)	ϵ_0 (pF.m ⁻¹)	ϵ_r (pF.m ⁻¹)	ζ (mV)	η (mPa.s)	L (m)
۱۶۰	۸.۸۵	۱۸	۴۱.۴/۴۰.۱	۲.۳۷	۰.۰۱۳



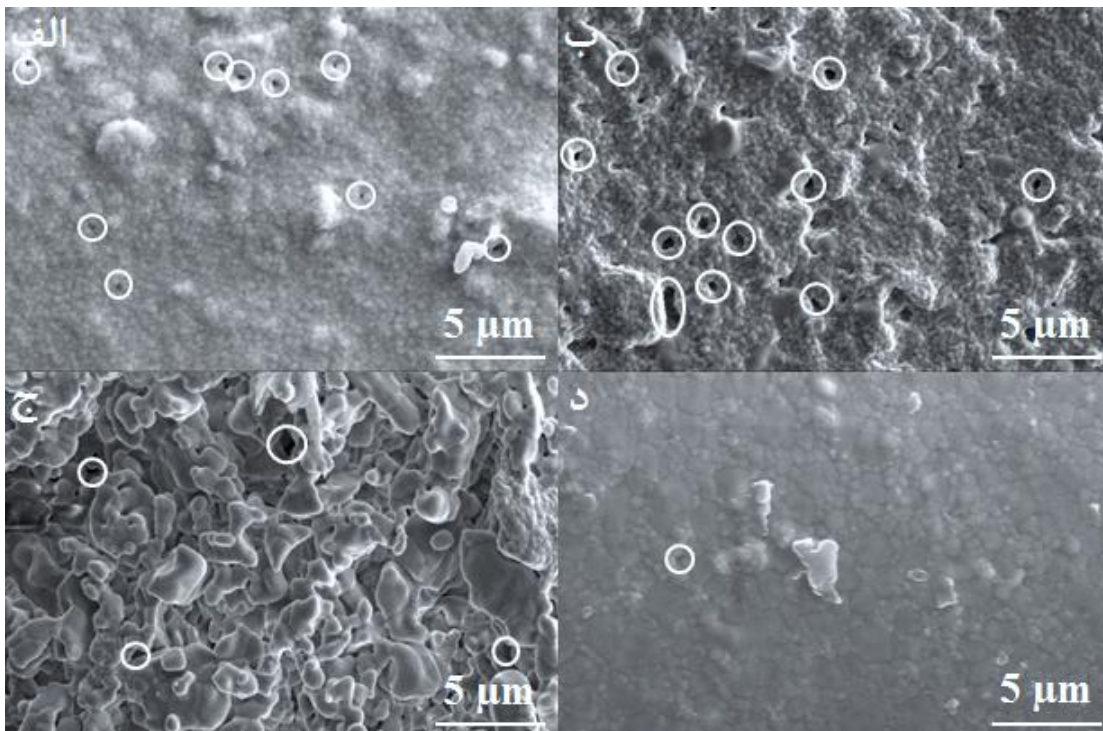
شکل ۴-۵ رابطه‌ی وزن لایه‌نشانی با ولتاژ در زمان‌های متفاوت

همانگونه که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است، افزایش ولتاژ باعث افزایش وزن لایه‌نشانی و در نتیجه ضخامت لایه به صورت خطی می‌شود، همچنین اختلاف وزن لایه‌نشانی در زمان‌های مختلف، در ولتاژهای بالاتر، بیشتر است.

طبق رابطه‌ی هاماکر، در صورت افزایش ولتاژ، وزن لایه‌نشانی نیز باید افزایش یابد که این امر از نتایج مشخص است؛ در ضمن در این رابطه پتانسیل زتا یک پارامتر اساسی در فرآیند الکتروفوریتیک بوده که به شرایط حلال و غلظت دوغاب بستگی دارد.

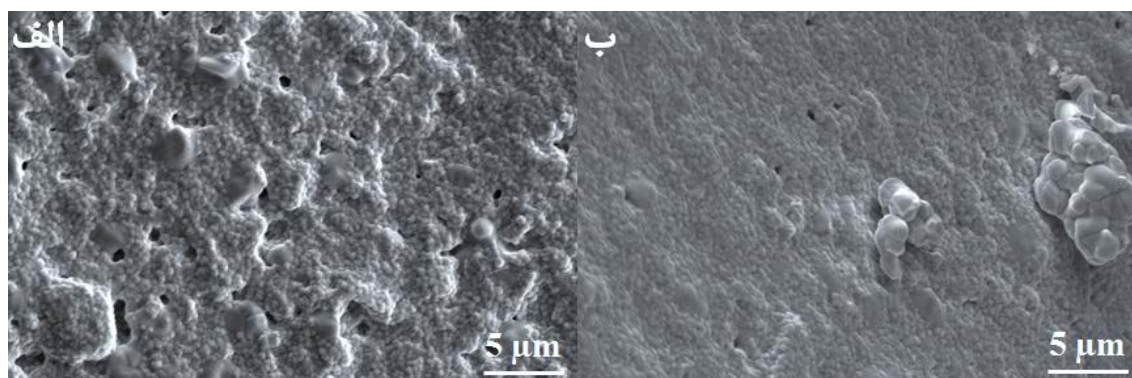
۶-۴ نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی (SEM^۱)

تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های تف‌جوشی شده، ریزساختار آنها را مشخص می‌کند (شکل ۴-۶). به صورت کلی، لایه‌ی YSZ چگال و یکنواخت می‌باشد. نواحی مشخص شده در تصاویر، تخلخل در سطح نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نمونه‌های 5YSZ تخلخل‌های بزرگتر و بیشتری دارند در حالیکه کامپوزیت (3,8)YSZ کمترین میزان تخلخل را دارا می‌باشد و یکنواختی بیشتری از لحاظ اندازه و شکل دانه‌ها دارند. نمونه‌ی 3YSZ دانه‌های ریز و فاز تتراگونال را نشان می‌دهد، در حالی که ریزساختار 8YSZ از دانه‌های درشت و مکعبی تشکیل شده است و نمونه‌ی 5YSZ ترکیبی از دانه‌های ریز تتراگونال و دانه‌های درشت مکعبی را دارا هستند.



شکل ۴-۶ تصاویر SEM نمونه‌های تف‌جوشی شده؛ الف: 3YSZ، ب: 5YSZ، ج: 8YSZ، د: کامپوزیت (3-8)YSZ

^۱ Scanning Electron Microscopy



شکل ۴-۷ تصاویر SEM مربوط به دو نمونه 5YSZ؛ الف: نمونه‌ی فاقد چسب، ب: نمونه‌ی دارای چسب
 شکل ۴-۷ تفاوت دو نمونه‌ی 5YSZ را نشان می‌دهد. نمونه‌ی الف از دوغاب فاقد چسب و نمونه‌ی ب از دوغابی دارای چسب درست شده‌اند. نمونه‌ی فاقد چسب سطوح نایکنواخت‌تر و تخلخل بیشتری نسبت به دیگری دارد. این امر می‌تواند به این دلیل باشد که اضافه کردن چسب همانگونه که در گذشته نشان داده شد، باعث کاهش پتانسیل زتا و در نتیجه کاهش قابلیت تحرک ذرات می‌شود. بنابراین ذرات آهسته‌تر جابجا می‌شوند و می‌توانند موقعیت‌های بهتری برای نشستن انتخاب کنند، در نتیجه لایه‌ی تشکیل شده صاف‌تر و با یکنواختی بیشتری خواهد بود.

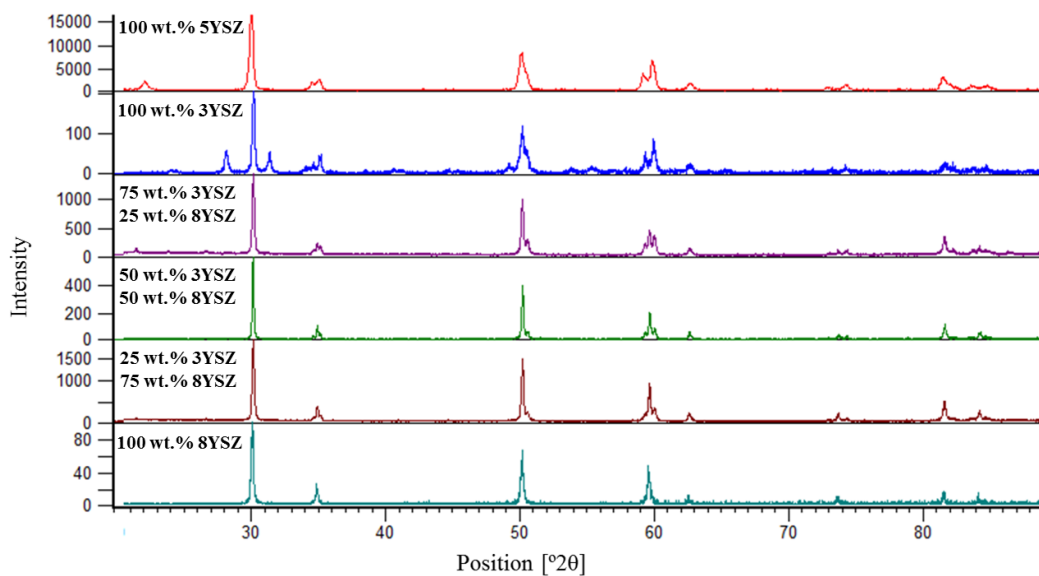
اندازه‌ی متوسط دانه‌ها با توجه به تصاویر SEM سطح نمونه‌ها در جدول ۴-۵ آورده شده است.

جدول ۴-۵ اندازه‌ی متوسط دانه‌ها

(3,8)YSZ		8YSZ		5YSZ		3YSZ		نوع نمونه
فاز تتراگونال فاز مکعبی		فاز تتراگونال		فاز مکعبی		فاز تتراگونال		
۶-۴	۰,۳	۱۰-۵	۵	۰,۳	۰,۳	اندازه‌ی متوسط دانه (μm)		

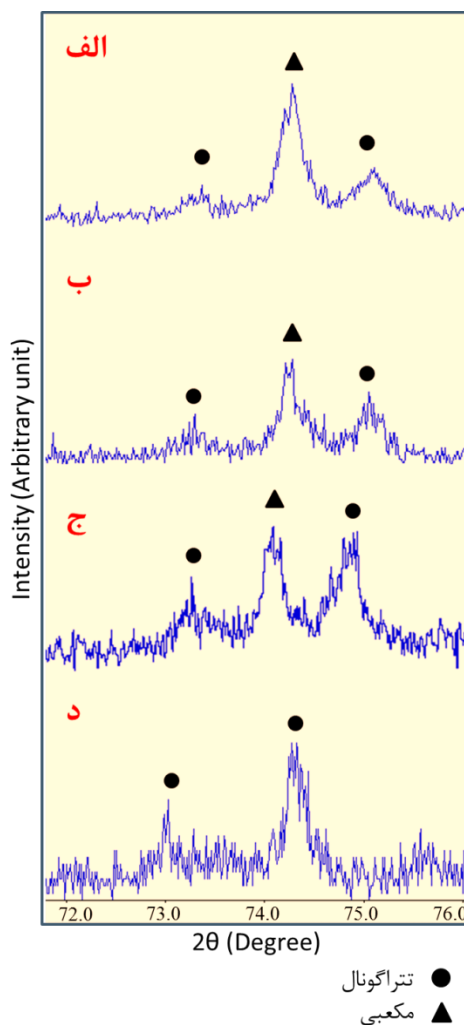
۷-۴ نتایج آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۴-۸ اندازه‌گیری XRD نمونه‌های مختلف را نشان داده است. به دلیل شباهت ساختاری فازهای مکعبی و تتراگونال، بعضی از پیک‌های پراش این نمونه‌ها غالباً همپوشانی دارند. نمونه‌های خالص 3YSZ و 8YSZ به ترتیب در فازهای کاملاً تتراگونال و کاملاً مکعبی هستند در حالیکه 5YSZ دارای ترکیبی از فازهای تتراگونال و مکعبی است.



شکل ۴-۸ اندازه‌گیری XRD نمونه‌های تف‌جوشی شده

برای اطمینان از وجود هر دو فاز مکعبی و تتراگونال در نمونه‌های کامپوزیتی، اندازه‌گیری XRD در گستره‌ی باریک‌تر زاویه‌ی 2θ بین 72° – 76° در شکل ۴-۹ نشان داده شده است.



شکل ۴-۹ الگوهای XRD نمونه‌های الف: 25-3YSZ، ب: 50-3YSZ، ج: 75-3YSZ و د: 100-3YSZ

۴-۸ نتایج اندازه‌گیری میکروسختی

بر طبق نتایج آزمون‌های صورت گرفته که در جدول ۴-۶ نشان داده شده است، سختی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های دارای چسب به مراتب بیشتر از سختی نمونه‌های فاقد چسب است. این امر می‌تواند به دلیل پتانسیل زتای تعدیل شده و قابلیت تحرک الکتروفورتیک کمتر این نوع دوغاب نسبت به دوغاب فاقد چسب باشد. قابلیت تحرک کمتر می‌تواند باعث چینش بهتر ذرات در طی لایه نشانی و در نتیجه کاهش احتمال ایجاد عیوب شود.

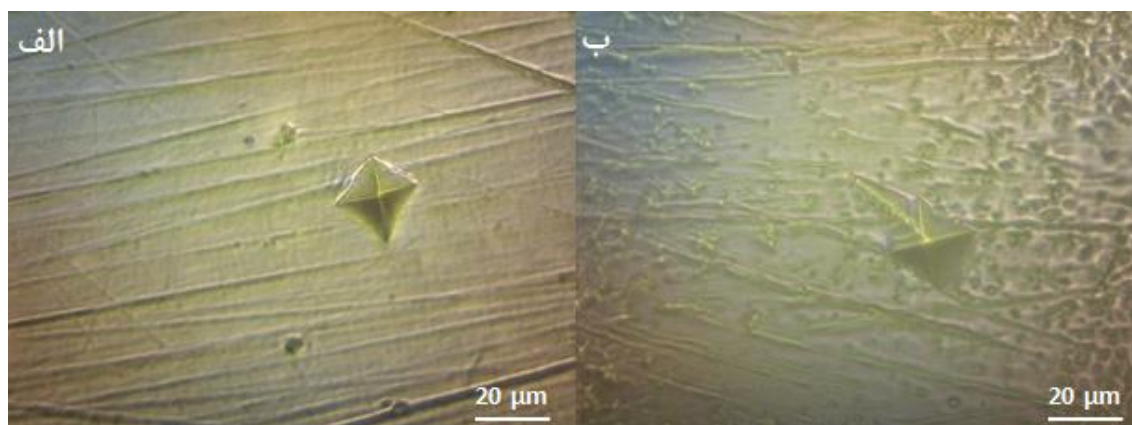
جدول ۴-۶ میکروسختی اندازه گیری شده (GPa)

دوغاب ش. نمونه	3YSZ	3YSZ(PVB)	5YSZ	5YSZ(PVB)	8YSZ(PVB)
۱	۱۲,۲	۱۴,۹	۱۲,۹	۱۳,۲	۱۲,۴
۲	۱۰,۷	۱۴,۵	۱۲,۲	۱۲,۷	۱۲,۷
۳	۱۲,۵	۱۵,۴	۱۳,۹	۱۴,۳	۱۳,۳
۴	۱۱,۸	۱۴,۰	۱۲,۸	-	۱۲,۲
۵	۱۲,۲	۱۳,۷	۱۲,۹	-	-
سختی متوسط (GPa)	۱۲	۱۴,۵	۱۳,۰	۱۳,۴	۱۲,۶

سختی فیلم 3YSZ که توسط روش لایه نشانی بخار شیمیایی بدست آمده است ۱۲,۱ GPa و مدول یانگ آن ۱۹۸ GPa محاسبه شد. در حالیکه سختی پوشش YSZ که از طریق روش لایه نشانی بخار فیزیکی بدست آمد، کمتر از ۱۱,۲ اعلام گردید [۳۹, ۴۰].

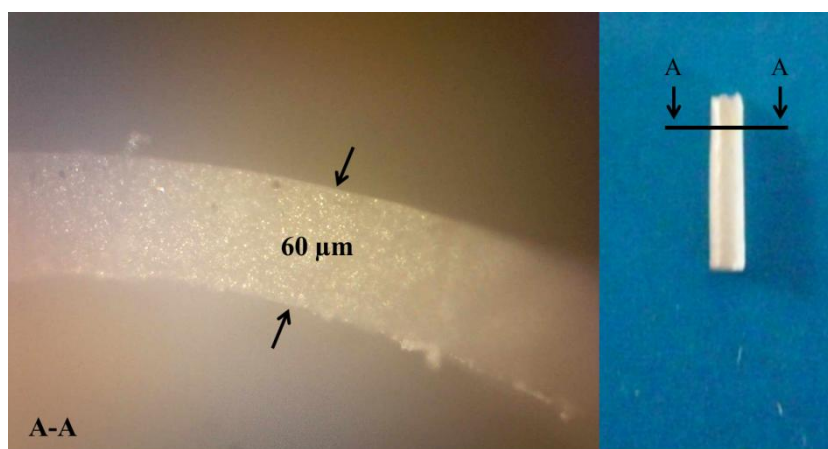
شکل ۴-۱۰ تفاوت اثر فروشونده^۱ را در دو نمونه‌ی متفاوت نشان می‌دهد. شکل ۴-۱۰ الف، اثر فروشونده روی یک نمونه‌ی دارای چسب و شکل ۴-۱۰ ب، اثر فروشونده روی یک نمونه‌ی فاقد چسب است. کشیده شدن و تغییر شکل اثر فروشونده در نمونه‌ی دوم می‌تواند به دلیل نرم‌تر بودن آن نسبت به نمونه‌ی دیگر دارای چسب باشد.

^۱ Indent Mark



شکل ۴-۱۰ تفاوت اثر فروشونده در دو نمونه‌ی مختلف؛ الف: دارای چسب، ب: فاقد چسب

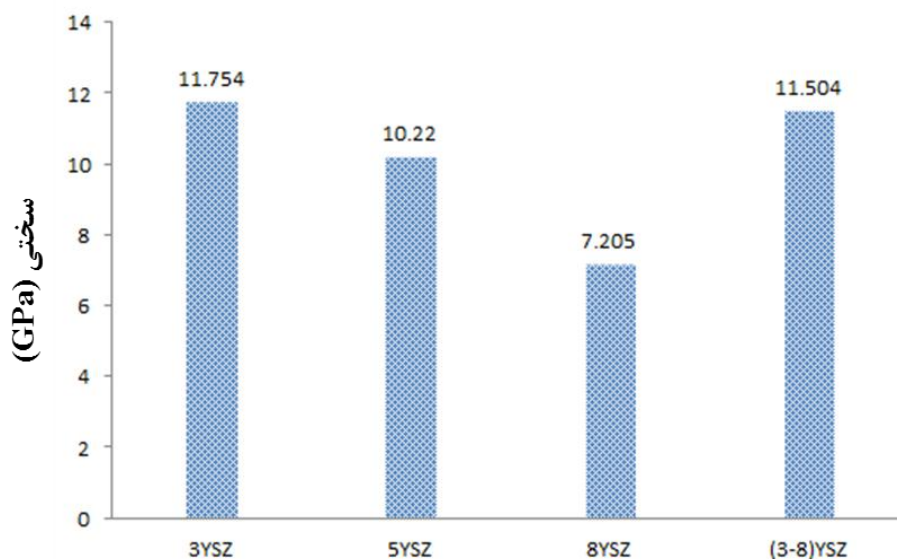
ضخامت فیلم تفجوشی شده‌ی نهایی توسط میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد (شکل ۴-۱۱). بر این اساس ضخامت نمونه‌های مختلف از ۱۰ تا ۱۳۰ میکرون تغییر می‌نماید. این تفاوت ناشی از اختلاف در شرایط دوغاب و پوشش‌دهی است. همانطور که در گذشته ذکر شد، دوغاب‌های دارای چسب پوشش‌دهی ضعیف‌تری از خود نشان می‌دهند، بنابراین لایه‌ای با ضخامت کمتر ایجاد می‌کنند. همچنین ولتاژ پایین‌تر و زمان پوشش‌دهی کمتر نیز باعث کاهش در ضخامت فیلم نهایی می‌شود.



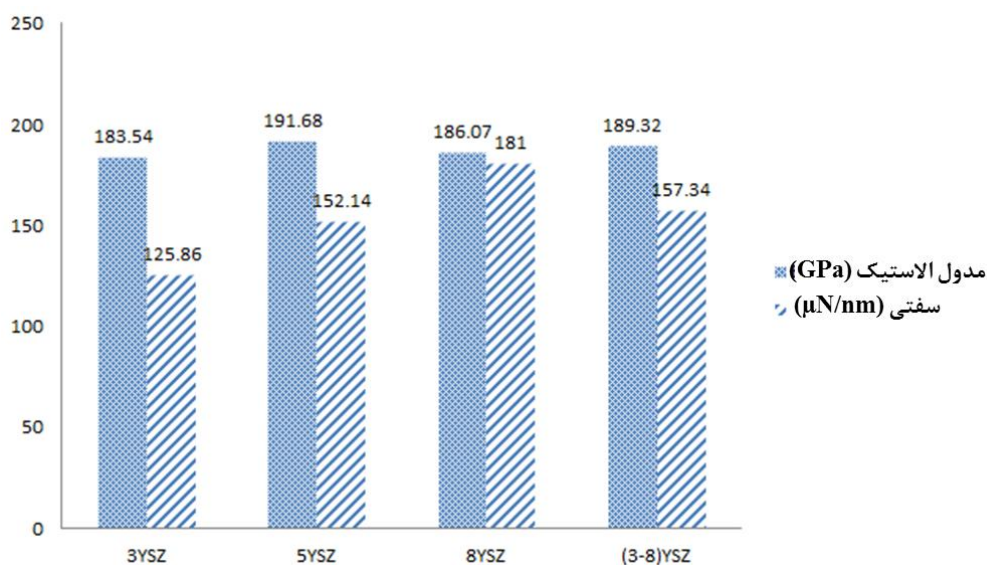
شکل ۴-۱۱ تصویر ضخامت از مقطع نمونه

۴-۹ نتایج بررسی نانوفروفتگی

نتایج سختی و مدول الاستیک متوسط نمونه‌ها در شکل ۴-۱۲ و شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۲ سختی متوسط نمونه‌های تست شده

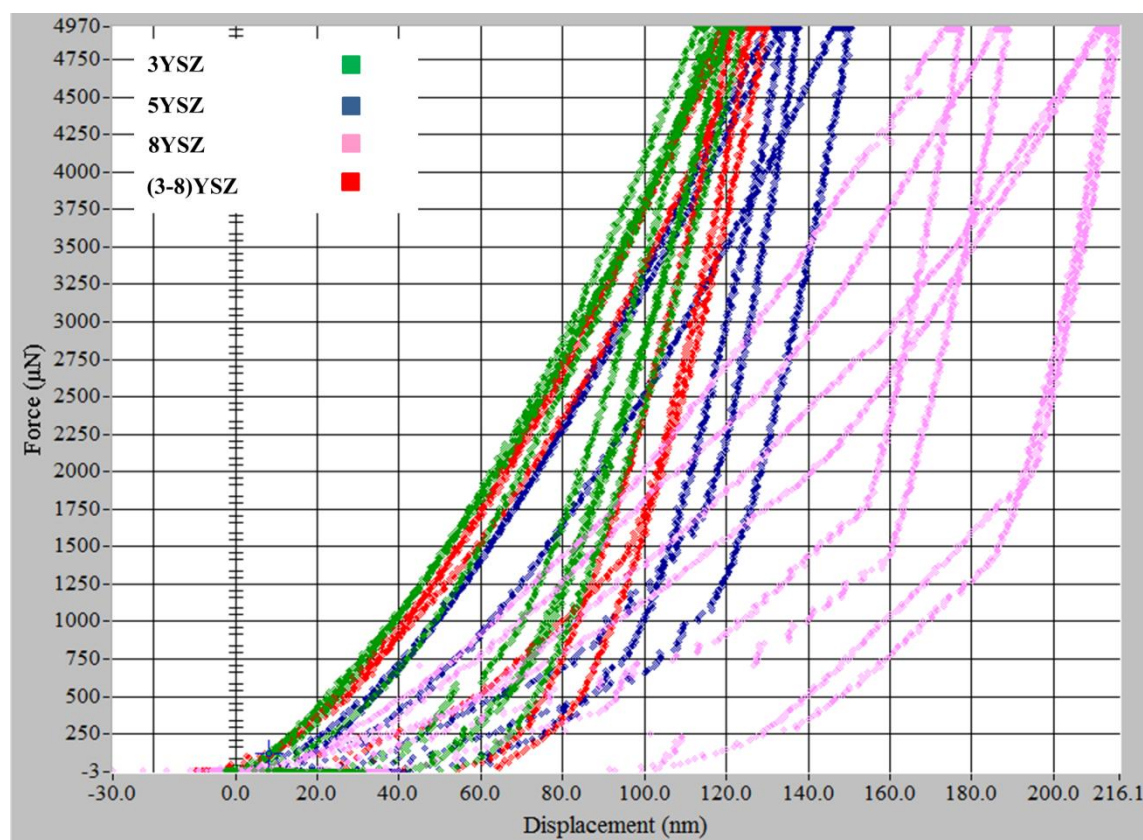


شکل ۴-۱۳ مدول الاستیک و سفتی متوسط نمونه‌های تست شده

با توجه به شکل ۴-۱۲، سختی‌های محاسبه شده در این تست مقادیر کمتری از سختی‌های اندازه‌گیری شده توسط تست میکروسختی سنج است، هرچند این مقادیر کماکان در محدوده‌ی استاندارد قرار دارند به غیر از 8YSZ که سختی محاسبه شده تفاوت فاحشی با مقادیر استاندارد دارد. شکل ۴-۱۳ نیز به مقایسه‌ی مدول الاستیکی و سفتی نمونه‌ها با هم اختصاص دارد. مدول استاندارد برای نمونه‌های ساخته شده با پودر YSZ ۲۰۰ گیگا پاسکال است که تقریباً به آن دست پیدا کردیم. تفاوت در سختی و مدول الاستیک نمونه‌ها به تفاوت عمق نفوذ فروشونده در سطح نمونه‌ها و

همچنین منحنی بارگذاری-باربرداری آنها با یکدیگر وابسته است. همچنین مشاهده می‌شود که لزوماً میزان سختی تعیین‌کننده‌ی حدود سختی نمونه‌ها نیست.

شکل ۴-۱۴ منحنی‌های نیرو بر حسب جابجایی (عمق نفوذ فروشونده) را نشان می‌دهد. عمق نفوذ از ۱۱۷ نانومتر برای 3YSZ تا ۲۱۶ نانومتر برای 8YSZ متغیر است. هرچه منحنی‌ها به سمت چپ کشیده شده باشند به معنی نفوذ کمتر در نمونه و در نتیجه سختی بیشتر آن است. این شکل علت سختی پایین و نامتعارف نمونه‌ی 8YSZ را مشخص می‌کند.

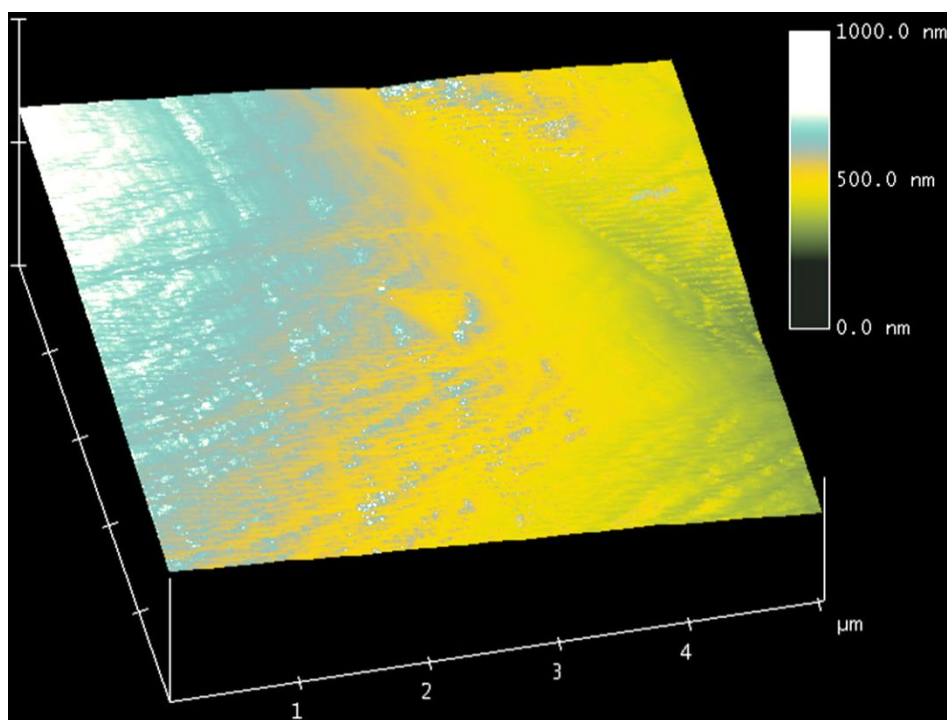


شکل ۴-۱۴ منحنی‌های نیرو-جابجایی نمونه‌ها (Triboscope@3.5PL)

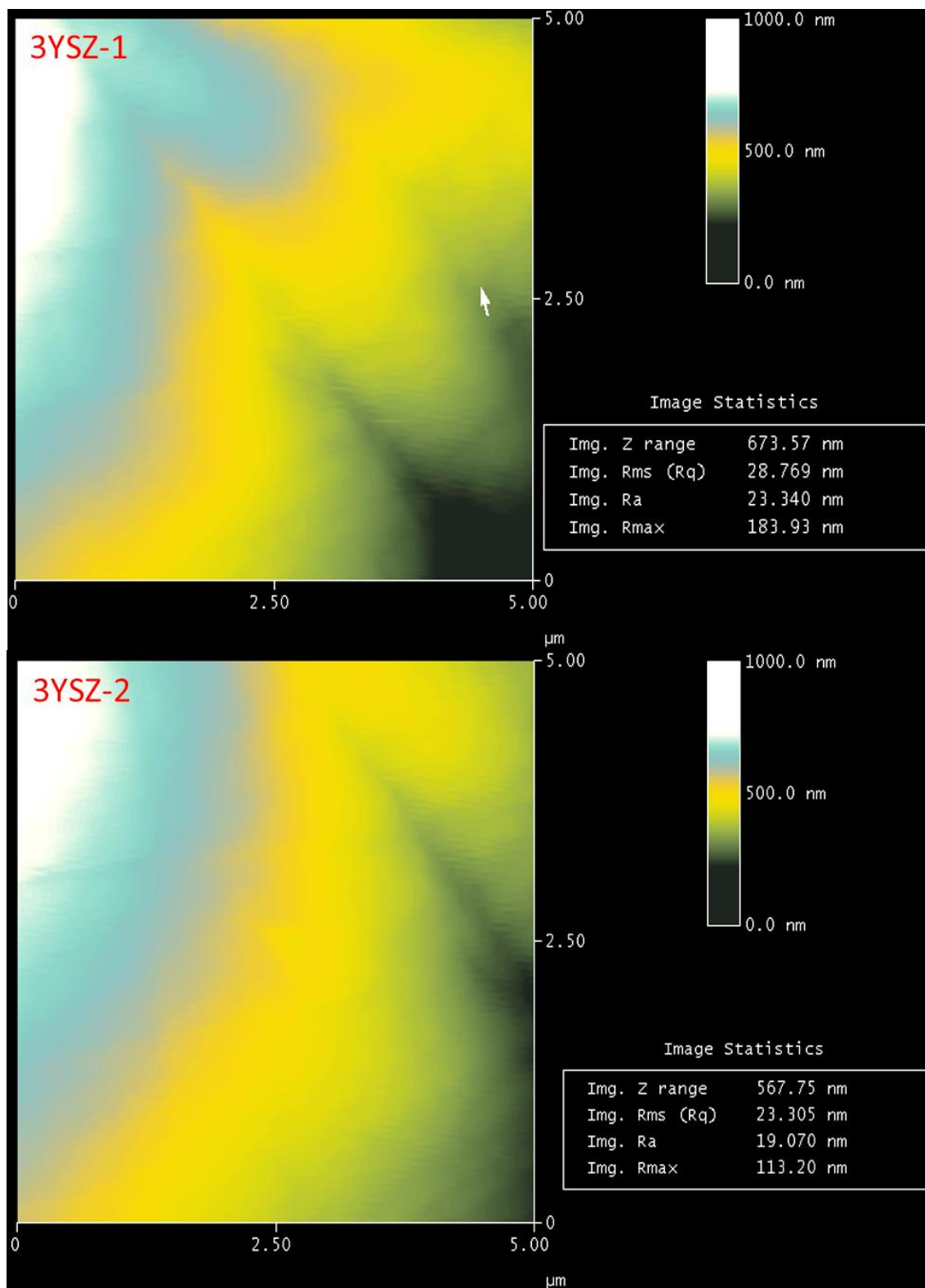
همچنین سختی محاسبه شده به روش نانوфорورفتگی برای پوشش YSZ تهیه شده از روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی احتراقی ۱۶,۱ GPa و سختی پوشش تهیه شده از روش اسپری پلاسما در حدود ۹ تا ۱۱,۵ GPa گزارش شده‌اند [۴۱, ۴۲].

شکل ۴-۱۵ تصویر سه بعدی از پستی بلندی‌های سطح نمونه در گستره‌ی ۰-۱۰۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. البته این بدین معنی نیست که اختلاف پستی بلندی‌های سطح ۱۰۰۰ نانومتر می‌باشد، بلکه به دلیل تحدب نمونه‌ها ناشی از شکل لوله‌ای‌شان است که این میزان اختلاف بدست می‌آید. در این

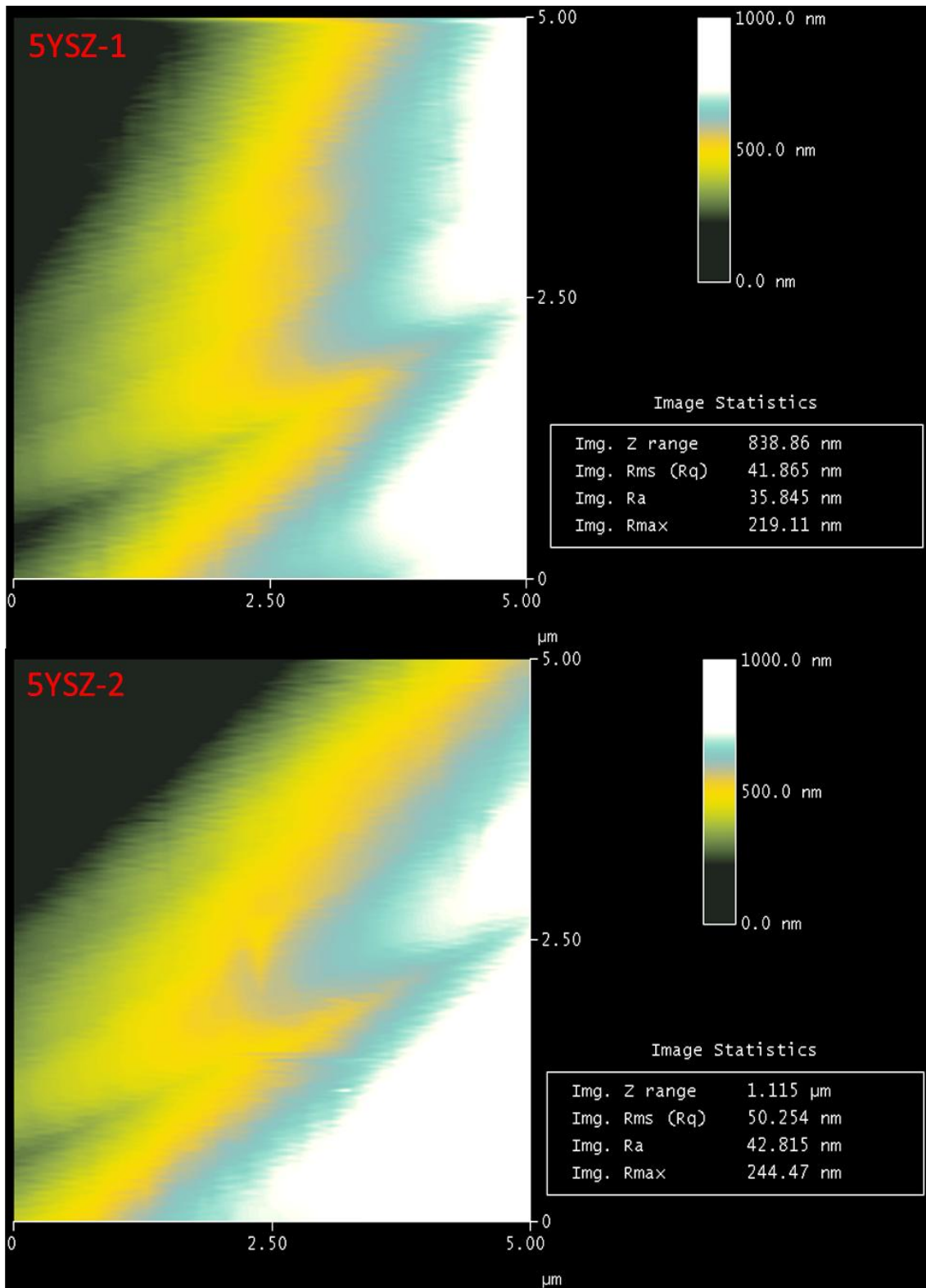
تصاویر پارامتر زبری سطح برای ما حائز اهمیت بوده و مورد بررسی قرار می‌گیرد. تصاویر AFM مرتبط با زبری سطوح در شکل‌های ۱۶-۴ تا ۱۹-۴ نشان داده شده‌اند. برای هر نمونه دو تصویر از نقاط مختلف تهیه شد. در این تصاویر پستی و بلندی‌های روی سطح با رنگهای متفاوت از هم قابل تفکیک‌اند.



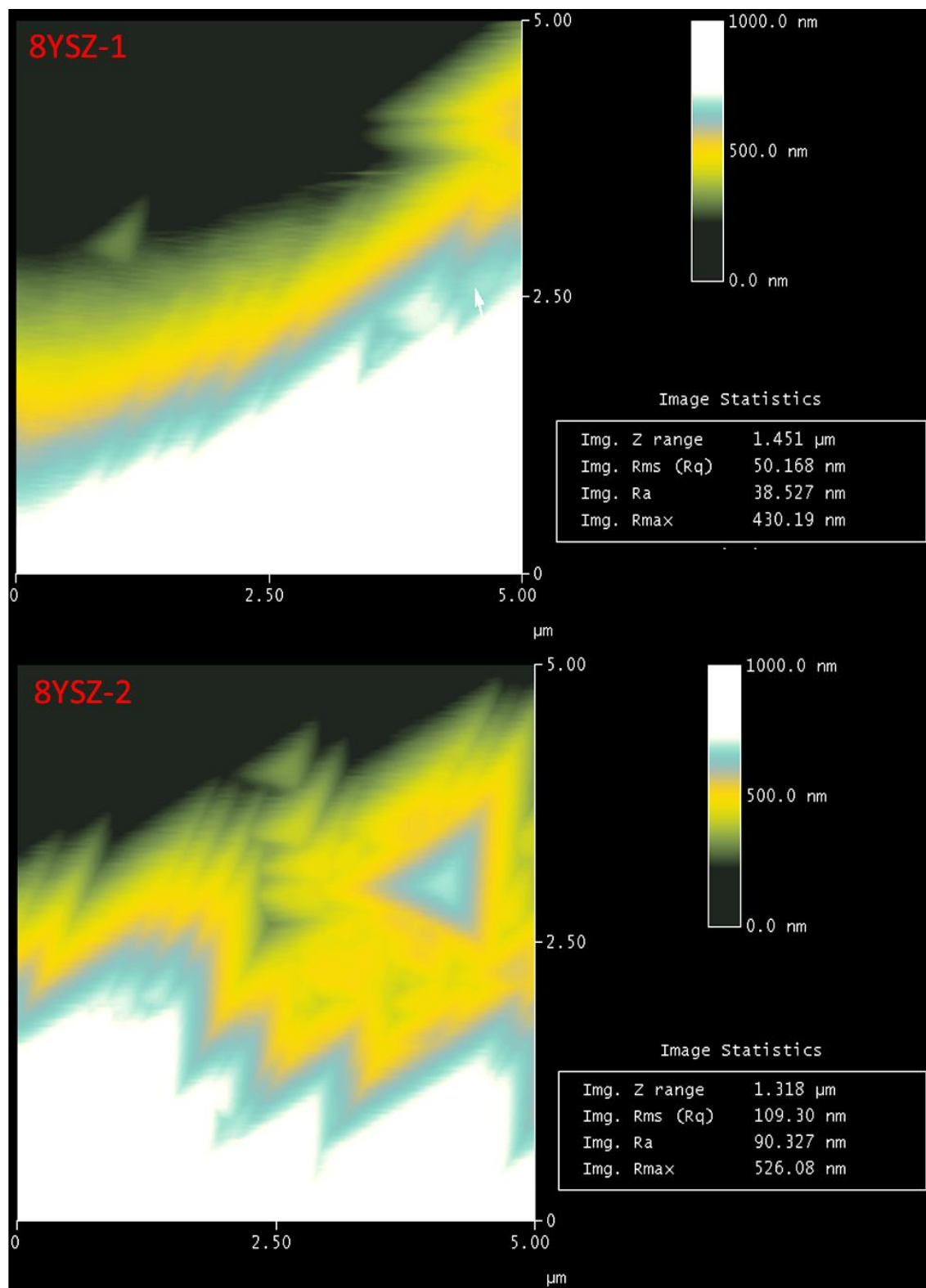
شکل ۴-۱۵ تصویر سه بعدی از سطح نمونه



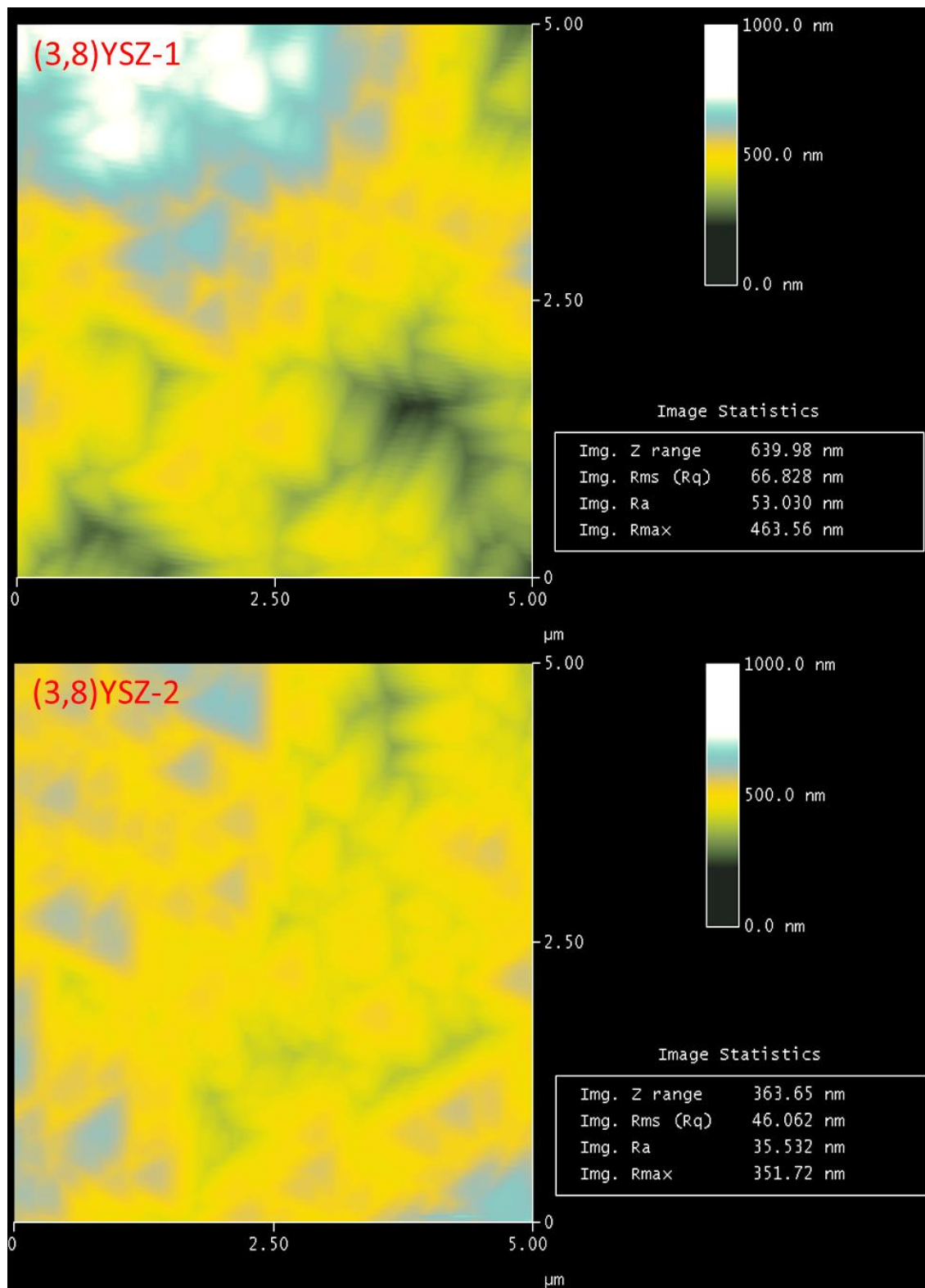
شکل ۴-۱۶ تصویر AFM و اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ی 3YSZ



شکل ۴-۱۷ تصویر AFM و اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ی 5YSZ



شکل ۴-۱۸ تصویر AFM و اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ی 8YSZ



شکل ۴-۱۹ تصویر AFM و اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ی (3,8)YSZ

با توجه به نتایج بدست آمده از تحلیل زبری سطح بیشترین مقدار R_{max} مربوط به نمونه‌های 8YSZ و (3,8)YSZ می‌باشد که می‌توان به دلیل دانه‌های بزرگ پودر 8YSZ تعبیر کرد. بنابراین نمونه‌ی 3YSZ که ریزترین پودر بوده است، مشخصاً دارای کمترین میزان R_{max} است و همچنین بهترین زبری سطح را در حالت کلی نمونه‌ی 3YSZ دارا می‌باشد.

فصل ۵ نتیجه گیری

۱-۵ نتیجه‌گیری

با توجه به آزمون‌های صورت گرفته نتایج زیر به دست آمد.

۱. در تحقیق حاضر لوله‌های ته بسته‌ی ساخته شده به این روش امکان استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامدی به عنوان الکترولیت را دارند. یک ویژگی منحصر به فرد این پروژه ساخت دوغاب‌های متفاوت با چهار نوع پودر YSZ مختلف شامل 3YSZ، 5YSZ، 8YSZ و کامپوزیست پودرهای 3YSZ و 8YSZ و مقایسه‌ی نمونه‌های ساخته شده از لحاظ سختی و ریزساختاری بر اساس نوع پودر به کار رفته در آنها می‌باشد.

۲. زمان و ولتاژ بهینه برای دوغاب فاقد چسب و دارای چسب در قطره‌های مختلف بدست آمد. ولتاژ بالا باعث افزایش تحرک ذرات شده و پوششی خشن و دارای ترک ایجاد می‌کند. از طرفی کاهش ولتاژ و زمان باعث کاهش بازدهی و کندی پوشش‌دهی می‌شود و پوششی نایکنواخت ایجاد می‌کنند.

۳. پتانسیل زتای اندازه‌گیری شده حاکی از این است که دوغاب‌ها دارای پایداری مناسب می‌باشند. هرچند اضافه کردن PVB به عنوان چسب در دوغاب، باعث کاهش پتانسیل زتا و در نتیجه کاهش قابلیت تحرک الکتروفورتیک ذرات می‌گردد، بنابراین پوشش‌دهی دوغاب‌های حاوی چسب باید در ولتاژهای بالاتری صورت بگیرد.

۴. استفاده از چسب PVB در دوغاب‌ها باعث می‌شود ذرات آهسته‌تر جابجا شوند و بتوانند موقعیت‌های بهتری برای نشستن انتخاب کنند، در نتیجه لایه‌ی تشکیل شده صاف تر و با یکنواختی بیشتری خواهد بود. همچنین نمونه‌های ساخته شده از دوغاب‌های حاوی چسب، میکروسختی بالاتری از خود نشان دادند.

۵. تفجوشی نمونه‌ها در دماهای ۱۳۵۰، ۱۴۵۰ و ۱۵۵۰ °C و در اتمسفر هوا انجام گردید و به دلیل اینکه نمونه‌ها در دمای ۱۳۵۰ °C اعوجاج، ترک خوردگی و تغییر

رنگ پس از تف جوشی را از خود نشان ندادند، این دما به عنوان دمای زینتر انتخاب گردید.

۶. با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص می‌شود نمونه‌های 5YSZ تخلخل‌های بزرگتر و بیشتری دارند در حالیکه کامپوزیت 3,8)YSZ کمترین میزان تخلخل را دارا می‌باشد و یکنواختی بیشتری از لحاظ اندازه و شکل دانه‌ها دارند. نمونه‌ی 3YSZ دانه‌های ریز و فاز تتراگونال را نشان می‌دهد، در حالی که ریزساختار 8YSZ از دانه‌های درشت و مکعبی تشکیل شده است و نمونه‌ی 5YSZ ترکیبی از دانه‌های ریز تتراگونال و دانه‌های درشت مکعبی را دارا هستند.

۷. بررسی نتایج آزمون پراش اشعه ایکس نشان داد که نمونه‌های خالص 3YSZ و 8YSZ به ترتیب در فازهای کاملاً تتراگونال و کاملاً مکعبی هستند و نمونه‌ی 5YSZ ترکیبی از این دو فاز را دارا می‌باشد.

۸. سختی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های دارای چسب به مراتب بیشتر از سختی نمونه‌های فاقد چسب است. این امر می‌تواند به دلیل پتانسیل زتای تعدیل شده و قابلیت تحرک الکتروفورتیک کمتر این نوع دوغاب نسبت به دوغاب فاقد چسب باشد. قابلیت تحرک کمتر می‌تواند باعث چینش بهتر ذرات در طی لایه نشانی و در نتیجه کاهش احتمال ایجاد عیوب و افزایش سختی شود. همچنین تمامی سختی‌های اندازه‌گیری شده از این روش در محدوده‌ی استاندارد قرار دارند.

۹. ضخامت فیلم‌های لوله‌ای از ۱۰ تا ۱۳۰ میکرون متغیر است که بدست‌آوردن ضخامت‌های بالاتر که طبیعتاً استحکام بالاتری دارند، از لحاظ امکان‌سنجی خصوصیات مکانیکی نمونه‌ها دارای اهمیت است.

۱۰. در آزمون نانوفورورفتگی، سختی‌های محاسبه شده مقادیر کمتری از سختی‌های اندازه‌گیری شده توسط تست میکروسختی سنج را نشان داده است، هرچند این مقادیر کماکان در محدوده‌ی استاندارد قرار دارند و نمونه‌های کامپوزیتی سختی بالایی نسبت به دیگر نمونه‌ها داشتند. همچنین بیشترین مقدار R_{max} مربوط به

نمونه‌های 8YSZ و (3,8)YSZ می‌باشد که می‌توان به دلیل دانه‌های بزرگ پودر 8YSZ تعبیر کرد.

۵-۲ پیشنهاد ادامه کار

از جمله‌ی مهمترین اقداماتی که در آینده می‌توان انجام داد، ساخت تکسل‌های میکروپیل سوختی اکسید جامدی با استفاده از روش الکتروفورتیک و ایجاد چیدمان انباره‌ای از چندین تکسل و بررسی توان میکروپیل سوختی ایجاد شده می‌باشد.

ساخت تجهیزات الکتروفورتیک که بتوان چندین زیرلایه‌ی لوله‌ای را به صورت همزمان به منظور کاهش زمان و هزینه‌ی تولید، لایه‌نشانی کرد از جمله اقداماتی است که قابل انجام در آینده می‌باشد. از آنجایی که الکترولیت‌های اکسید جامدی باید کاملاً چگال باشند، بررسی نفوذپذیری گاز از این الکترولیت‌های ساخته‌شده می‌تواند مفید باشد.

بررسی خواص الکتریکی نمونه‌های ساخته شده و طراحی آزمون برای سنجش استحکام نمونه‌ها نیز قابل انجام است.

شبیه‌سازی فرآیند لایه‌نشانی توسط نرم‌افزارهای تحلیلی و تشخیص شرایط ترک خوردگی پوشش بر حسب شکل‌های مختلف زیرلایه و بررسی تحلیلی تنش‌ها حین خشک‌شدن پوشش نیز قابل انجام است.

منابع

1. Leming, A., *Fabrication of Yttria Stabilized Zirconia Thin Films on Porous Substrates for Fuel Cell Applications in Engineering – Materials Science and Mineral Engineering* 2000, UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
2. Gerald Halpert, Harvey Frank, and S .Surampudi, *Batteries and Fuel Cells in Space*. The Electrochemical Society, 1999: p. 25-30.
3. Pilatowsky, I.e.a., *Thermodynamics of Fuel Cells, in Cogeneration Fuel Cell-Sorption Air conditioning systems*. 2011, Springer.
4. Nguyen, D.-T. and Y.-S. Kim ,*A numerical study on establishing the forming limit curve and indicating the formability of complex shape in incremental sheet forming process*. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2013. **14**(12): p. 2087-2093.
5. Minh, N.Q. and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. 1995, Oxford: Elsevier Science Ltd
6. Verbraeken, M., *Advanced supporting anodes for Solid Oxide Fuel Cells in Faculty of Science and Technology-Inorganic Materials Science* 2005, university of twente.
7. Chendong Zuo, Mingfei Liu, and M. Liu, in *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, M.A.e. al., Editor. 2012, Springer Science+Business Media New York
8. Cherng, J.S., et al., *Anode-supported micro-tubular SOFCs made by aqueous electrophoretic deposition*. Ceramics International, 2012. **38**, **Supplement 1**(0): p. S477-S480.
9. Falcade, T.D.F.M., Célia;, *Fuel Cell: A Review and a New Approach About YSZ Solid Oxide Electrolyte Deposition Direct on LSM Porous Substrate by Spray Pyrolysis in Electrochemical Cells - New Advances in Fundamental Researches and Applications*, Y. Shao, Editor. 2012, InTech.
10. Talebi, T., et al., *The role of electrical conductivity of substrate on the YSZ film formed by EPD for solid oxide fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(17): p. 9405-9410.
11. Sato, N., et al., *Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films*. Physica C: Superconductivity, 2001. **357–360**, **Part 2**(0): p ١٠٢٢.-١٠١٩ .
12. Corni, I.R., Mary P.; Boccaccini, Aldo R.;; *Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology*. European Ceramic Society, 2008. **28**: p. 1353-1367.
13. Talebi, T., M. Haji, and B. Raissi, *Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(17): p. 9420-9426.
14. Besra, L., C. Compson, and M. Liu, *Electrophoretic deposition on non-conducting substrates: The case of YSZ film on NiO–YSZ composite substrates*

- for solid oxide fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 2007. **173**(1): p. 130-136.
15. Yang, K., et al., *Characterization of the yttria-stabilized zirconia thin film electrophoretic deposited on La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ substrate*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. **436**(1–2): p. 351-357.
 16. Maleki-Ghaleh, H., et al., *Nano-structured yttria-stabilized zirconia coating by electrophoretic deposition*. *Applied Surface Science*, 2013. **280**(0): p. 666-672.
 17. Zou, Y., et al., *Electrophoretic deposition of YSZ thin-film electrolyte for SOFCs utilizing electrostatic-steric stabilized suspensions obtained via high energy ball milling*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. **40**: p. 9195-9204.
 18. Zhitomirsky, I. and A. Petric, *Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000. **20**(12): p. 2055-2061.
 19. Hosomi, T., M. Matsuda, and M. Miyake, *Electrophoretic deposition for fabrication of YSZ electrolyte film on non-conducting porous NiO–YSZ composite substrate for intermediate temperature SOFC*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. **27**(1): p. 173-178.
 20. Seung-Bok, L., et al., *Development of a 700W anode-supported micro-tubular SOFC stack for APU applications*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. **33**: p. 2330– 2336.
 21. Sammes, N.M., Y. Du, and R. Bove, *Design and fabrication of a 100W anode supported micro-tubular SOFC stack*. *Journal of Power Sources*, 2005. **145**: p. 428-434.
 22. Suzuki, T., et al., *Development of cube-type SOFC stacks using anode-supported tubular cells*. *Journal of Power Sources*, 2008. **175**: p. 68-74.
 23. Suzuki, T., et al., *Cube-type micro SOFC stacks using sub-millimeter tubular SOFCs*. *Journal of Power Sources*, 2008. **183**: p. 544–550.
 24. Caproni, E., D. Gouvea, and R. Muccillo, *Yttria-stabilized zirconia closed end tubes prepared by electrophoretic deposition*. *Journal of Ceramics International*, 2011. **37**: p. 273–277.
 25. Besra, L. and M. Liu, *A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)*. *Progress in Materials Science*, 2007. **52**: p. 1-61.
 26. Heavens, S., *Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics*. Noyes Publications, *Advanced Ceramic Processing and Technology*, 1990. **1**: p. 255-283.
 27. Negishi, H., H. Yanagishita, and H. Yokokawa, *Electrophoretic deposition of solid oxide fuel cell material powders*. *Proceedings of the electrochemical society on electrophoretic deposition: fundamentals and applications*, 2002: p. 214-221.
 28. Ferrari, B. and R. Moreno, *The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition*. *Materials Letters*, 1996. **28**(4–6): p. 353-355.
 29. *Zeta Potential; An Introduction in 30 Minutes*, in *Zetasizer Nano series technical note*, M.I. Ltd, Editor. 2012.
 30. *Zeta Potential Analysis of Nanoparticles* 2012. **1**.

31. McFadyen, P. and D. Fairhurst *Zeta Potentials of Nanoceramic Materials - Measurement and Interpretation*
32. Chen, F. and M. Liu ,*Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ (LSM) and LSM–YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**: p. 127-134.
33. <http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>.
34. [http://en.wikipedia.org/wiki/Isopropanol_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Isopropanol_(data_page)).
35. http://en.wikipedia.org/wiki/4-Hydroxybenzoic_acid.
36. M. Ghatee, M.H.S., a.J.T.S. Irvine, and *Investigation of Electrical Properties of 3YSZ/8YSZ Composite Electrolytes* in *The First National Conference On Hydrogen & Fuel Cell*. 2009.
37. Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation*. third ed. 2011.
38. Molazemhosseini, A., et al., *Nanoindentation and nanoscratching responses of PEEK based hybrid composites reinforced with short carbon fibers and nano-silica*. journal of Polymer Testing, 2013. **32**: p. 525–534.
39. Mehdi Mazaheri, D.M., Robert Schaller, Guillaume Bonnefont, Gilbert Fantozzi,, *Processing of yttria stabilized zirconia reinforced with multi-walled carbon nanotubes with attractive mechanical properties*. Journal of the European Ceramic Society 2011. **31**: p. 2691–2698.
40. Karthikeyan, S., V. Balasubramanian, and R. Rajendran, *Developing empirical relationships to estimate porosity and microhardness of plasma-sprayed YSZ coatings*. Ceramics International, 2014. **40**(2): p. 3171-3183.
41. Stollberg, D.W., et al., *Nanoindentation measurements of combustion CVD Al₂O₃ and YSZ films*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **359**(1–2): p. 112-118.
42. Afrasiabi ,A. and A. Kobayashi, *Hot corrosion control in plasma sprayed YSZ coating by alumina layer with evaluation of microstructure and nanoindentation data (H, E)*. Vacuum, 2013. **88**(0): p. 103-107.

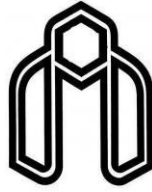
Abstract

A fuel cell is a system that converts the chemical energy of a fuel directly to electricity. Compared to other types of fuel cells, a solid oxide fuel cell (SOFC) is an all-solid-state fuel cell based on a solid oxide electrolyte, which potentially offers the highest energy efficiency with minimum emissions, and a wide variety of fuels from hydrogen to natural gas, coal gas, reformed gasoline can be converted to electricity. The performance and durability of SOFCs depend strongly on the microstructure and morphology of cell components. A single SOFC consists of an anode and a cathode separated by a solid oxide electrolyte (an ionic conductor). Solid electrolyte must be an electronic insulator (prohibiting the conduction of electrons or electron holes) and gas impermeable (in a dense membrane form).

The most studied SOFC electrolytes are based on oxygen ion conductors such as yttria-stabilized zirconia (YSZ, with a composition of 8 mol.% Y_2O_3 -92 mol.% ZrO_2 , sometimes referred as 8YSZ). YSZ based SOFCs usually operate at high temperatures (750–1000°C) to be efficient, but to reduce the cost of materials and increase the durability of system components, it is desirable to reduce the operating temperature, so electrolytes must be as thin as possible. Many kinds of methods have been employed to make the YSZ electrolyte film, e.g., tape casting, electrochemical vapor deposition (EVD), physical vapor deposition (PVD), and more recently, electrophoretic deposition (EPD). Because both EVD and PVD are expensive, yet most of the cheaper processes do have difficulties of obtaining controllable precision and repeatable quality, EPD has become a prominent candidate with great practical potential. Besides the conventional application of EPD, such as the application of wear resistant and antioxidant ceramic coatings, there is an increasing interest for its application in advanced microelectronic devices and solid-oxide fuel cells. Therefore, the EPD method was proposed for the fabrication of tubular electrolyte for SOFCs in this project.

In EPD process, charged particles in a suspension move toward the opposite charged electrode under a DC electrical field. Then, these particles coagulate on the electrode and form a dense film. A fundamental requirement for a successful application of the EPD technique is the production of a stable suspension of particles in a suitable solvent with a high zeta potential. In this project, EPD technique is used to prepare YSZ (yttria stabilized zirconia) thin film on graphite rod substrate. In this process, isopropanol is used as solvent, 4-hydroxybenzoic acid as dispersant and PVB as binder in YSZ suspension. The main idea is to establish suitable conditions for preparing stable suspensions to obtain several closed end tubes without cracks after burning out the substrate (graphite rod), drying the green ceramic tube and sintering to high density. According to the experiments it can be concluded that the best sample with greater properties and forming condition is the one which is formed from a suspension with binder and the composite of 3YSZ and 8YSZ powders.

Keywords: Electrophoretic deposition, fuel cells, electrolyte, YSZ powders



**Shahrood University of Technology
Faculty of Mechanical Engineering**

Thesis for Master of Science in Mechanical Engineering

Title

**Preparation of tubular zirconia based solid electrolyte by electrophoretic
deposition**

**Written by
Soodeh Dodangei**

**Supervisors
Dr. Mojtaba Ghatee
Dr. Seyed Hadi Ghaderi**

February 2014